

NMR-spektroskopische Untersuchungen von ultrakleinen Gold-Nanoclustern und Gold-Thiol-Gemischen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
„Doctor rerum naturalium“
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Benjamin Schütze
aus Ballenstedt am Harz

Fakultät für Chemie
Universität Duisburg-Essen

2016

Diese vorliegende Dissertation wurde am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Epple an der Universität Duisburg-Essen im Zeitraum vom 01.01.2013 - 30.09.2016 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Matthias Epple
 Prof. Dr. Christian Mayer

Vorsitzender: Prof. Dr. Eckhard Spohr

Tag der Disputation: 21.12.2016

Diese Arbeit widme ich meiner Familie und meinen Freunden.

„Freilich,
zu Papier gebrachte Gedanken sind überhaupt nichts weiter
als die Spur eines Fußgängers im Sande;
man sieht wohl den Weg, welchen er genommen hat;
aber um zu wissen, was er gesehen,
muß man seine eigenen Augen gebrauchen“
Wolfgang Ostwald^[1]

„Junge, denke daran,
was Du einmal im Kopf hast,
kann dir keiner mehr nehmen“
Mein Großvater

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ziel dieser Arbeit	3
3	Theoretischer Hintergrund	5
3.1	Kolloide	5
3.2	Nanopartikel	6
3.3	Stabilität von Kolloiden	10
3.4	Gold und Gold-Nanopartikel	15
4	Verwendete Methoden	23
4.1	Kernmagnetresonanzspektroskopie	23
4.1.1	Allgemeiner theoretischer Hintergrund	23
4.1.2	Gepulste Feldgradienten und stimulierte Echos	30
4.2	Atomabsorptionsspektroskopie	35
4.3	Massenspektrometrie	37
4.4	Infrarot-Spektroskopie	38
4.5	UV/vis-Spektroskopie	41
4.6	Fluoreszenzspektroskopie	43
4.7	Differentielle Zentrifugalsedimentation	46
4.8	Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential	48
4.9	Transmissionselektronenmikroskopie	50
5	Experimenteller Teil	53
5.1	Verwendete Chemikalien	53
5.2	Synthesen	54
5.2.1	Darstellung ultrakleiner Gold-Nanopartikel	54
5.2.2	Synthese von ^{13}C -angereicherter Mercaptoethansäure	55
6	Ergebnisse und Diskussion	57
6.1	Thiol-stabilisierte Gold-Nanopartikel	57
6.1.1	Gold-Nanopartikel mit Mercaptoethansäure	59
6.1.2	Gold-Nanopartikel mit 3-Mercaptopropansäure	74
6.1.3	Gold-Nanopartikel mit 6-Mercaptohexansäure	83
6.1.4	Gold-Nanopartikel mit <i>ortho</i> -Mercaptobenzoessäure	92
6.1.5	Gold-Nanopartikel mit <i>meta</i> -Mercaptobenzoessäure	98
6.1.6	Gold-Nanopartikel mit <i>para</i> -Mercaptobenzoessäure	103
6.1.7	Gold-Nanopartikel mit <i>para</i> -(Mercaptomethyl)-benzoessäure	109
6.1.8	Gold-Nanopartikel mit CG	115

6.1.9	Gold-Nanopartikel mit CGGRGD	121
6.1.10	Weitere NMR-Experimente	126
6.1.11	Zusammenfassung der für Nanopartikel erhaltenen Ergebnisse . . .	127
6.2	Untersuchungen von Gemischen aus HAuCl ₄ und Thiolen	129
6.2.1	¹ H-NMR-Untersuchungen	129
6.2.2	³⁵ Cl-NMR-Untersuchungen	138
6.2.3	DCS-Untersuchungen	141
6.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für Gold-Thiolat-Gemische	144
7	Zusammenfassung und Ausblick	145
8	Summary	149
9	Literaturverzeichnis	151
10	Anhang	163
10.1	Ergänzende Spektren	163
10.2	Eidesstattliche Erklärung	168
10.3	Lebenslauf	169
10.4	Publikationsliste	170
10.4.1	Publikationen in wissenschaftlich referierten Fachzeitschriften . . .	170
10.4.2	Wissenschaftliche Posterbeiträge auf Fachtagungen	170
10.5	Danksagung	171

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
DCS	Differentielle Zentrifugalsedimentation (engl.: <i>differential centrifugal sedimentation</i>)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DOSY	Diffusionsgewichtete Spektroskopie (engl.: <i>diffusion-ordered spectroscopy</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: <i>Highest occupied molecule orbital</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>Lowest unoccupied molecule orbital</i>)
<i>m</i> -MBS	<i>meta</i> -Mercaptobenzoessäure
<i>o</i> -MBS	<i>ortho</i> -Mercaptobenzoessäure
<i>p</i> -MBS	<i>para</i> -Mercaptobenzoessäure
MES	Mercaptoethansäure
MHS	6-Mercaptohexansäure
<i>p</i> -MMBS	<i>para</i> -(Mercaptomethyl)benzoessäure
MPS	3-Mercaptopropansäure
MUS	11-Mercaptoundekansäure
nm	Nanometer (10^{-9} m)

NMR Kernmagnetresonanzspektroskopie
(engl.: *nuclear magnetic resonance*)

p.a. analysenrein
(lat.: *pro analysi*)

PDI Polydispersitätsindex

PFG gepulster Feldgradient
(engl.: *pulsed field gradient*)

STE Stimuliertes Echo

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

UV Ultraviolett

vis sichtbar(er Wellenlängenbereich)
(engl.: *visible*)

1 Einleitung

Nanopartikel oder Nanomaterialien besitzen für viele Forscher ein sehr großes Potential für die Entwicklung neuer Technologien und Anwendungen. Daher kommt es, dass es in den vergangenen Jahrzehnten ein starkes Wachstum in diesem Forschungsbereich gab, was sich in der Zahl der veröffentlichten Publikationen widerspiegelt. Eine Suche bei *Sci-Finder* verdeutlicht dies mit folgenden Zahlen: Gab es in den 1990er Jahren insgesamt gerade einmal etwas mehr als 260 Publikationen zum Thema „*nanoparticle*“, stieg die Zahl am Ende der 2000er Jahre auf knapp 1500 pro Jahr an. Dieser Trend setzt sich fort, so dass im letzten Jahr bereits eine Anzahl von ca. 2500 Publikationen erreicht wurde.

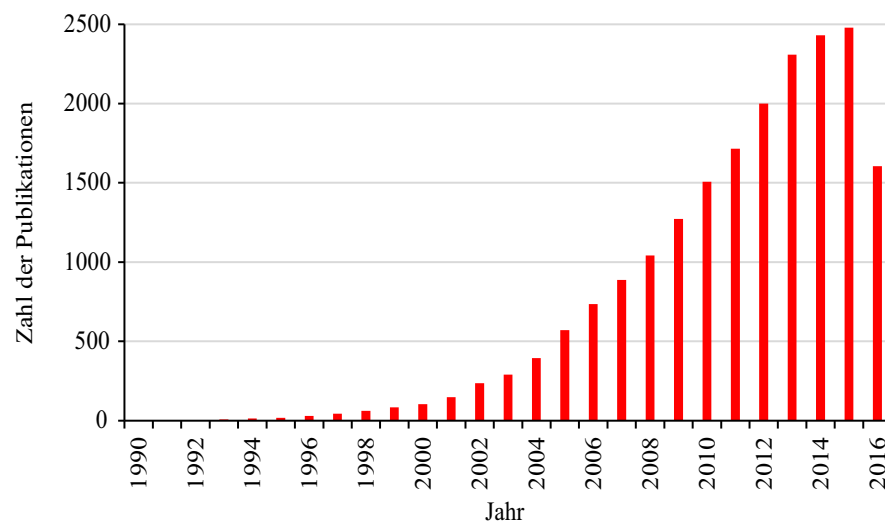


Abb. 1.1: Anzahl der Publikationen zu „*nanoparticle*“ zwischen 1990 und 2016 nach Angaben von *Sci-Finder* (Stand 09.08.16).

Aber Nanotechnologie ist auch heute schon in einer Vielzahl von Produkten vorhanden. Als erstes großes Gebiet sei hierbei auf die Kosmetik-Industrie zu verweisen. So befinden sich beispielsweise in Sonnencremes Titandioxid- oder Zinkoxid-Nanopartikel, da diese das UV-Licht absorbieren und somit die Haut schützen.^[2] In manchen Deodorants befinden sich seit einiger Zeit Silber-Nanopartikel, die durch ihre antibakterielle Wirkung unangenehmen Gerüchen vorbeugen sollen. Neben Silber-Nanopartikeln werden auch funktionalisierte Titan-Nanokomposite sowie Zinkoxid-, Kupfer- und Galliumoxid-Nanopartikel eingesetzt, um beispielsweise Funktionswäsche zu produzieren.^[3,4] Des Weiteren befinden sich Silber-Nanopartikel sehr verbreitet auf medizinischen Implantaten und Operationsbesteck, um Infektionen und Entzündungen vorzubeugen.^[4–7] In der Technik findet man Nanopartikel bzw. Nanomaterialien in elektronischen und technischen Bauteile. Diese können mit ultradünnen Beschichtungen versehen sein oder nanostrukturierte Oberflächen aufweisen. Verwendet werden sie dann in der Automobil-Industrie, Luftfahrt-, Informations- und Kommunikationstechnik.^[8] Als konkrete Beispiele sei hier zum einen die Fertigungstechnik von Prozessoren genannt, die in den letzten Jahren von 250 nm (1998) auf 22 nm (2012) verringert wurde. Durch die immer kleinere Verarbeitung werden immer schnellere

Prozessoren möglich, die aber wegen Quanteneffekten langsam an ihre Grenzen stoßen. Außerdem arbeiten australische Forscher an Speichermedien, die bei der Größe einer handelsüblichen CD bzw. DVD eine Speicherkapazität von 1,6–7,2 TB aufweisen könnten.^[9] Auch in der Halbleitertechnik wird daran geforscht, bewährte Materialien durch Nanostrukturen zu verbessern oder durch neue Nanomaterialien zu ersetzen. Dadurch erhofft man sich, noch leistungsfähigere Prozessoren, Chipsätze und Datenleitungen entwickeln zu können. Im Fokus der Forschung stehen dafür unter anderem Kohlenstoffnanoröhrchen und photonische Kristalle.^[10,11]

Eine Reihe weiterer potentieller Anwendungsgebiete für Nanopartikel existieren in der Medizin. Beispielsweise werden Nanopartikel heutzutage bereits regelmäßig in der Diagnostik verwendet.^[12–14] Aufgrund ihrer sehr guten Biokompatibilität werden Eisenoxid-Nanopartikel (Magnetit Fe_3O_4 oder Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) eingesetzt.^[15] Außerdem werden funktionalisierte oder fluoreszierende Nanopartikel für die Detektion und Markierung von Proteinen oder zur Fluoreszenzmarkierung von Zellen oder Zellbestandteilen verwendet.^[16,17] Seit ein paar Jahren verwendet man für Aufnahmestudien und zur Bildgebung in Zellen neben Quantenpunkten auch vermehrt ultrakleine autofluoreszierende Gold- oder Silber-Nanopartikel.^[18–20] Die Anwendungen von Nanopartikeln als therapeutische Mittel, z.B. zum gezielten Ansteuern bestimmter Zelltypen oder Organe in der Gen- oder Tumorthherapie bzw. als Wirkstoffträger, sind noch nicht zugelassen, da die Risiken einer *in vivo*-Nutzung nur schwer abschätzbar sind.^[13,21–27]

Magnetische Nanopartikel aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ werden ebenfalls erforscht, um im Straßenbau eingesetzt zu werden. Dabei sollen sie in das für den Belag verwendete Bitumen eingearbeitet werden. Legt man nun ein Magnetfeld an einen solchen Belag an, erhitzt sich das System und Mikrorisse können sich selbstständig schließen.^[28] Dieses Verfahren ist analog zur Thermotherapie gegen Krebs im menschlichen Körper, bei dem Krebszellen durch magnetische Partikel und Anlegen eines Magnetfeldes thermisch zerstört werden.^[29,30]

Auch wenn die Nanotechnologie einige bedeutende Fortschritte und vielversprechende Ansätze zeigt, dürfen potentielle Risiken nicht vergessen werden. So sind zum Beispiel Studien über die Exposition von Organismen mit Nanopartikeln oft unzureichend oder nicht vorhanden.^[12,31–33] Deswegen ist die Untersuchung eines neuen Partikelsystems besonders wichtig. Dies bedeutet, dass neue Partikel einer ausgiebigen Charakterisierung unterliegen und besonders eine zellbiologische Untersuchung mit Blick auf ihre Toxizität angefertigt werden sollte.

2 Ziel dieser Arbeit

Das Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist die Darstellung ultrakleiner Gold-Nanopartikel über eine nasschemische Synthese-Route. In Anlehnung an frühere Arbeiten aus diesem Arbeitskreis soll dies über die Reduktion von Tetrachloridogoldsäure (HAuCl_4) mit Natriumborhydrid (NaBH_4) im wässrigen Medium geschehen. Als stabilisierende Liganden sollen verschiedene aliphatische und aromatische Thiole sowie kleine Peptide während der Reduktion anwesend sein. Die Charakterisierung der Partikel (Größe, Größenverteilung) ist dabei ein ebenso wichtiger Punkt wie die Untersuchung der organischen Hülle. Zu diesem Zweck sollen verschiedene NMR-spektroskopische Methoden (^1H -NMR, ^1H , ^1H -COSY, ^{13}C -NMR u.a.) angewendet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen von Gold-Nanopartikeln werden nur sehr begrenzt durchgeführt. Dies ist der Koordination der Liganden an den Nanopartikel geschuldet, wodurch die Signale sehr breit werden und sich kaum Informationen gewinnen lassen. Bisherige Ergebnisse beschränken sich in der Regel genau darauf, dass es zur Verbreiterung der Signale kommt und diese teilweise eine höhere chemische Verschiebung aufweisen. Mögliche Ursachen für diese Phänomene sollen im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Zusätzlich soll mit Hilfe von Diffusionsexperimenten (^1H -DOSY) im NMR die Größe der Partikel bestimmt werden und mit anderen gängigen Methoden (Dynamische Lichtstreuung, Differentielle Zentrifugalsedimentation, HR-TEM) verglichen werden. Die diffusionsgewichtete Magnetresonanzspektroskopie ist eine elegante Methode zur Untersuchung der Diffusion von Molekülen in flüssigen Medien. Mathematisch lässt sich aus dem Diffusionskoeffizienten dann die Größe der Partikel bestimmen.

Des Weiteren ist es von Interesse, während der Synthese die Reaktion der Tetrachloridogoldsäure mit dem jeweiligen Thiol zu untersuchen. Schon vor der eigentlichen Reduktion kommt es zu einer Reaktion, was durch einen Farbumschlag bzw. eine Entfärbung zu beobachten ist. Daher soll untersucht werden, wie das Gold in der Lösung vorliegt. Auch hierfür bieten sich verschiedene NMR-spektroskopische Methoden an.

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Kolloide

Der Begriff Kolloid entstammt dem griechischen Wort „κολλᾶ“, was so viel wie „Leim“ bedeutet.^[34] In kolloidalen oder kolloiddispersen Systemen liegen fein verteilte Moleküle oder (Nano-)Partikel in einem kontinuierlichen Medium vor. Dadurch liegen diese Systeme bei Betrachtung der physikalisch-chemischen Eigenschaften zwischen der molekularen Dimension echter Lösungen und der makroskopischen Dimension heterogener Mischungen. Erste Erkenntnisse über kolloidale Systeme wurden bereits 1845 von *Selmi* erhalten, als er Studien von wässrigen Pseudolösungen aus Schwefel und Silberiodid durchführte.^[35] Über Gold in kolloiddisperser Form berichtete *Faraday* erstmals 1857, nachdem er Gold-Lösungen mit weißem Phosphor reduzierte und eine rubinrote Dispersion erhielt.^[36] 1861 wurde der Begriff „Kolloid“ von *Graham* eingeführt und geprägt. Er fand heraus, dass bestimmte Stoffe in Lösungen zwar nicht filtriert werden können, da sie den Filter einfach passieren, jedoch mit Hilfe einer feinen Membran dialysiert werden können. Bei der Dialyse durchquert ein Stoff durch Diffusionsvorgänge eine Membran. In diesem Fall durchdringen sämtliche freien Ionen und Moleküle die Membran, während die kolloidalen Partikel zurückgehalten werden. Somit erstellte *Graham* erstmals das Kriterium der Partikelgröße für ein kolloidales System.

Eine Möglichkeit zur Klassifizierung der Kolloide lieferte *Staudinger* im Jahre 1961. Demnach können kolloidale Systeme auf Grund ihrer thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften in drei Gruppen eingeteilt werden. Bei Dispersionskolloiden handelt es sich um zweiphasige Systeme aus dispergierten, lyophoben Partikeln in einem kontinuierlichen Dispersionsmedium. Sie sind thermodynamisch nicht stabil und neigen dadurch zur Aggregation oder Auflösung, weshalb sie meistens sterisch oder elektrostatisch stabilisiert werden müssen (Vgl. Kapitel 3.3). Die bereits zuvor erwähnten Metall-Nanopartikel werden in diese Gruppe der Kolloide eingeordnet. Molekülkolloide sind Systeme aus lyophilen Makromolekülen wie beispielsweise Polymeren, die thermodynamisch stabil sind. Die Partikelgröße wird primär durch den Polymerisationsgrad und die Tertiärstruktur der Makromoleküle beeinflusst. Die dritte Gruppe kolloidaler Systeme sind die Assoziationskolloide. Diese sind ebenfalls thermodynamisch stabil und stellen Systeme aus kolloidalen Mizellen dar, die beim Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration spontan und reversibel aus Tensidmolekülen gebildet werden.^[37]

Da es sich bei Kolloiden um zweiphasige Systeme handelt, gibt es verschiedene Möglichkeiten, in welchen Aggregatzuständen die disperse Phase und das Dispersionsmedium vorliegen können. Dabei dürfen sich die beiden Phasen nicht mischen oder ineinander löslich sein, da ansonsten echte Lösungen erhalten werden. Die Kombinationsmöglichkeiten und Beispiele dieser kolloiddispersen Systeme sind nachfolgend in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Da Gase stets miteinander mischbar sind, ist eine Kombination aus einer gasförmigen dispersen Phase in einem gasförmigen Medium nicht möglich.

Tab. 3.1: Kolloidale Systeme unterschiedlicher Zusammensetzung.

Aggregatzustand der dispergierten Phase	Aggregatzustand des Dispersionsmedium	Bezeichnung
gasförmig	flüssig	Schaum
gasförmig	fest	Festschaum
flüssig	gasförmig	Nebel, Flüssigaerosol
flüssig	flüssig	Emulsion
flüssig	fest	Festemulsion
fest	gasförmig	Rauch, Festaerosol
fest	flüssig	Dispersion, Sol, Suspension
fest	fest	Legierung, festes Sol

3.2 Nanopartikel

Mit dem Begriff des Nanopartikels wird typischerweise ein festes Teilchen mit besonders kleinen Dimensionen beschrieben, dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften sich deutlich vom entsprechenden Festkörper unterscheiden. So zeigen Nanopartikel in Dispersion beispielsweise mitunter andere Farben oder sind wesentlich reaktiver als im makroskopischen Zustand. Die Definitionen, nach denen Teilchen als Nanopartikel klassifiziert werden, variieren allerdings stark, da es keine allgemeingültige Definition gibt. Oft wird für die Einordnung die aktuelle Definition nach IUPAC (engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*) verwendet, nach der ein Nanopartikel einen aerodynamischen Radius von unter 100 nm aufweisen muss.^[38] Als zusätzliches Kriterium werden die veränderten Eigenschaften angeführt, wodurch auch Partikel mit einem Durchmesser von über 100 nm als Nanopartikel bezeichnet werden. Ultrakleine Partikel, die aus nur wenigen Atomen bestehen und nur einige Nanometer groß sind, werden auch als Cluster oder Nanocluster bezeichnet.^[21,39–41]

In aktuellen Forschungsgebieten der modernen Chemie gibt es zwei grundlegende Wege zur Synthese von nanoskopischen Materialien mit unterschiedlichen Dimensionen, Funktionalisierungen und Morphologien. Die erste Möglichkeit ist die *top-down*-Methode, bei der ausgehend von makroskopischem Material Nanopartikel oder Nanostrukturen synthetisiert werden. Dies gelingt durch einen Energieeintrag mit beispielsweise einem Laser, einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB - engl.: *focused ion beam milling*) oder durch Nanolithographie. Außerdem können Abscheidungsverfahren wie die chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung (CVD - engl.: *chemical vapor deposition*, PVD - engl.: *physical vapor deposition*) verwendet werden.^[42–44] Diese Fertigungsprozesse eignen sich vor allem für nanostrukturierte Oberflächen auf Substraten. Für die Darstellung von dispersen metalli-

schen Nanopartikeln in flüssigen Medien eignet sich der Laserablationsprozess. Durch die Zugabe eines geeigneten Liganden zur kontinuierlichen Phase lässt sich die Stabilität der dargestellten Nanopartikel erhöhen oder eine gewünschte chemische Funktionalisierung erzeugen.^[45–48] Eine für Metalle weniger geeignete Methode ist das Zermahlen mit Hilfe einer Kugelmühle. Dabei wird makroskopisches Material durch Krafteinwirkung kleiner Kugeln so lange zerkleinert, bis es sich im Nanobereich befindet. Metalle sind jedoch weich und duktil, weswegen diese Methode seltener in Frage kommt.^[43] Der *bottom-up*-Prozess ist der zweite Syntheseweg und stellt eine präparative Darstellung von Nanopartikeln durch einen Kristallisations- und Wachstumsprozess, ausgehend von atomaren Teilchen dar. Diese Teilchen werden durch geeignete molekulare oder ionische Verbindungen erzeugt. Bei einem *bottom-up*-Ansatz zur Synthese von metallischen Nanopartikeln handelt es sich um eine nasschemische Reaktion, in der Metallionen aus einer Lösung mit Hilfe von variierenden Reduktionsmitteln und in Gegenwart eines stabilisierenden Liganden zu Atomen reduziert werden. Diese lagern sich zu Keimen zusammen und wachsen anschließend zu Nanopartikeln. Der Vorteil dieses Ansatzes, Nanopartikel aus der kleinsten Dimension heraus wachsen zu lassen, liegt in der hohen Variabilität der Eigenschaften der auf diesem Weg synthetisierten Nanopartikel. Daher ist diese Methode in der Kolloidforschung weit verbreitet. Durch die Wahl geeigneter Parameter (Temperatur, Konzentrationen, Ligand, Reaktionszeit, etc.) lässt sich Einfluss auf die Partikelgröße, Morphologie, Zusammensetzung und Funktionalisierung nehmen.

Im Vergleich zu makroskopischen Körpern besitzen Nanopartikel bei gleichem Volumen eine vielfach größere Oberfläche. Durch dieses sehr große Oberflächen/Volumen-Verhältnis besitzen sie mitunter physikalisch-chemische Merkmale, die sich signifikant vom makroskopischen Material unterscheiden. So sind nanopartikuläre Systeme reaktiver, was auf ihre hohe Oberflächenenergie zurückzuführen ist. Beispielhaft sei hier das so genannte „pyrophore Eisen“ erwähnt. Makroskopisches Eisen als unedles Metall reagiert unter Normalbedingungen bei trockener Luft sehr langsam mit Luftsauerstoff. Durch thermisches Zersetzen von Eisen(II)-oxalat (FeC_2O_4) in einem Reagenzglas in der Brennerflamme wird dieses teilweise zu elementarem Eisen reduziert. Bei Luftkontakt verbrennt es spontan unter Aufglühen, wobei Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) gebildet wird.^[49]

Auch können etwa größen- und morphologieabhängige optische oder elektronische Eigenschaften vorliegen. Besonders charakteristisch bei Edelmetall-Nanopartikel-Dispersionen ist eine deutlich sichtbare Farbe. Beispielsweise besitzen Gold-Kolloide abhängig von der Größe und Funktionalisierung Farben, die von Rot über Grün und Blau bis hin zu Violett reichen.^[50,51] Im Fall der ultrakleinen Nanocluster können unter sichtbarem Licht farblose und optisch transparente Dispersionen vorliegen, die dafür im Gegenzug bei Anregung unter UV-Licht eine starke Fluoreszenz aufweisen. Die Ursache für die Farbigkeit von solchen Nanopartikel-Dispersionen liegt in der Resonanz von lokalisierten Oberflächenplasmonen begründet. Wenn die Wellenlänge der Strahlung deutlich größer ist als der durchschnitt-

liche Partikeldurchmesser d , lassen sich die so genannten Plasmonenschwingungen der Partikel anregen. Unter der Bedingung $\lambda \gg d$ resultiert um die Nanopartikel ein elektrisches Feld, welches eine quasistatische elektrische Feldstärke besitzt. Bei der Einstrahlung der passenden Wellenlänge können die Elektronen, die sich im Leitungsband befinden, in Form kohärenter lokalisierter Plasmonenschwingungen angeregt werden (Abb. 3.1). Dabei ist die Resonanzfrequenz von der Partikelgröße, der Morphologie und den Abständen zwischen den Partikeln abhängig.^[52–54]

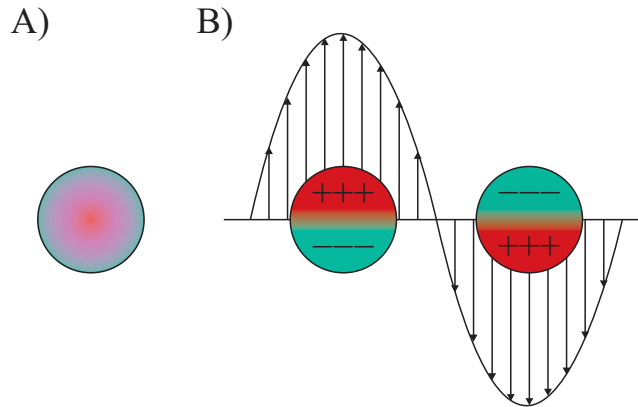


Abb. 3.1: A) Nanopartikel ohne äußere Anregung und B) Anregung der Elektronenwolke eines Nanopartikels durch ein äußeres elektrisches Feld.

Messen lassen sich die Plasmonenresonanzen durch die Aufnahme von Absorptionsspektren mit einem UV/Vis-Spektrometer. Auf Grund der energetischen Lage der d-Orbitale und den daraus folgenden d-d-Übergänge zeigen Kolloide der Übergangsmetalle lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen im sichtbaren Bereich, was zu den charakteristischen Farben der entsprechenden Kolloide führt. Durch die Abhängigkeit der Absorption der Oberflächenplasmonenresonanz von den Abständen zwischen den Partikeln lässt sich eine Agglomeration von Nanopartikeln oft optisch oder durch Messung eines Absorptionsspektrums mitverfolgen. So verändert sich beispielsweise die Farbe von sphärischen Gold-Nanopartikeln durch Agglomeration von intensiv rot nach blau-violett. Auch Informationen bezüglich der Partikelmorphologie lassen sich durch gemessene Absorptionsspektren erhalten. Sphärische Nanopartikel zeigen nur eine Absorptionsbande, die typischerweise um 500 nm detektiert werden kann. Partikel mit anisotroper Morphologie, z.B. Würfel oder Stäbchen, zeigen dagegen bi- oder multimodale Absorptionsspektren auf Grund mehrerer möglicher Polarisationsrichtungen.^[52,53] Die optischen Eigenschaften von ultrakleinen Nanopartikeln unterscheiden sich mitunter sehr von denen größerer Nanopartikel, da sich die elektronische Zustandsdichte von einem kontinuierlichen Band ausgehend deutlich verringert. Unterschreitet die Partikelgröße den Wert von etwa 2 nm, so verschwindet die Plasmonenresonanz völlig.^[55] Dieser Übergang zwischen makroskopischem Material und ultrakleinen Nanopartikeln lässt sich mit Hilfe des Bänder-Modells bildlich darstellen und ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Im Festkörper besitzen Metalle aufgrund der großen Anzahl

an Atomen kontinuierliche Bänder, die sich aus den Molekülorbitalen zusammensetzen. Da sich zwischen diesen Bändern keine verbotene Zone befindet, besitzen Metalle eine gute elektrische Leitfähigkeit. Wenn Nanopartikel eine gewisse Größe unterschreiten, so liegt kein Kontinuum mehr vor und die Elektronen besitzen wieder diskrete Energiezustände wie in Molekülen. Dazu kommt, dass sich die Bänder nicht mehr überlappen und eine Bandlücke auftritt.

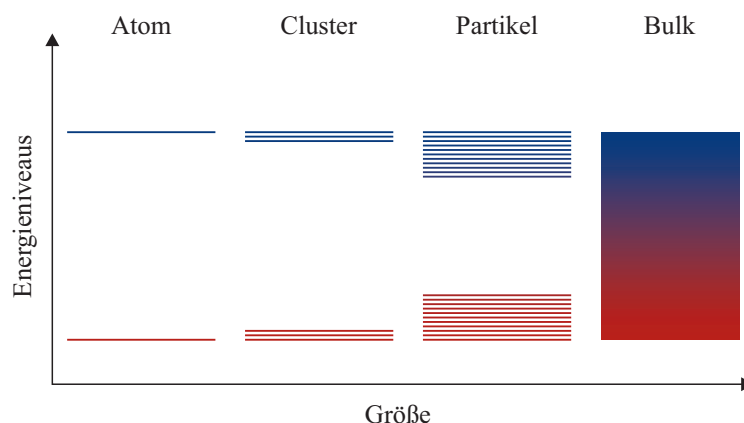


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Bändermodells.

Durch Bestrahlen einer kolloidalen Dispersion ultrakleiner Nanocluster mit elektromagnetischer Strahlung der passenden Wellenlänge kommt es zur Absorption und zu einer Anregung der Elektronen vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO - engl.: *highest occupied molecular orbital*) ins niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO - engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*). Wenn die angeregten Elektronen anschließend wieder relaxieren, unterliegen sie der *Stokes*-Verschiebung und geben die Energie als Strahlung ab, die als Fluoreszenz wahrgenommen werden kann.^[18,50,56,57] Als mögliche elektronische Anregung wird von einem Übergang zwischen dem 5d- und dem 6s-Orbital ausgegangen, bei dessen Relaxation unter Strahlungsemission die entsprechende Lumineszenz beobachtet werden kann.^[55] Die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO wird als Bandlücke bezeichnet. Ihre Größe wird durch die Anzahl der Atome im Nanopartikel bestimmt. Sie stellt eine Energiedifferenz dar und gibt somit direkt Auskunft über die Wellenlänge von absorbiertem und emittiertem Licht.^[58,59]

Des Weiteren wurde gezeigt, dass die verwendeten Liganden ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Absorptionseigenschaften haben, was über mögliche *charge-transfer*-Mechanismen zwischen dem Ligand und dem Metallkern erklärt wird. Hierdurch wird Elektronendichte vom Liganden auf das Metall übertragen, was ebenfalls unter Lichtabsorption oder -emission geschieht. Des Weiteren ist eine direkte Donorfunktion von elektronenreichen Liganden oder Ligandfragmenten denkbar. Hierdurch ändert sich die Besetzung der elektronischen Zustände des metallischen Kerns, wodurch sich die beobachtete Fluoreszenz verändert.^[60,61] Eine Übersicht über die möglichen Emissionen von Gold-Nanopartikeln in Abhängigkeit der Liganden ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Da-

bei handelt es sich bei den Liganden um PAMAM = Poly(amidoamin), MUS = 11-Mercaptoundekansäure, DHLS = Dihydroliponsäure und BSA = Rinderalbumin (engl.: *bovine serum albumin*).^[50]

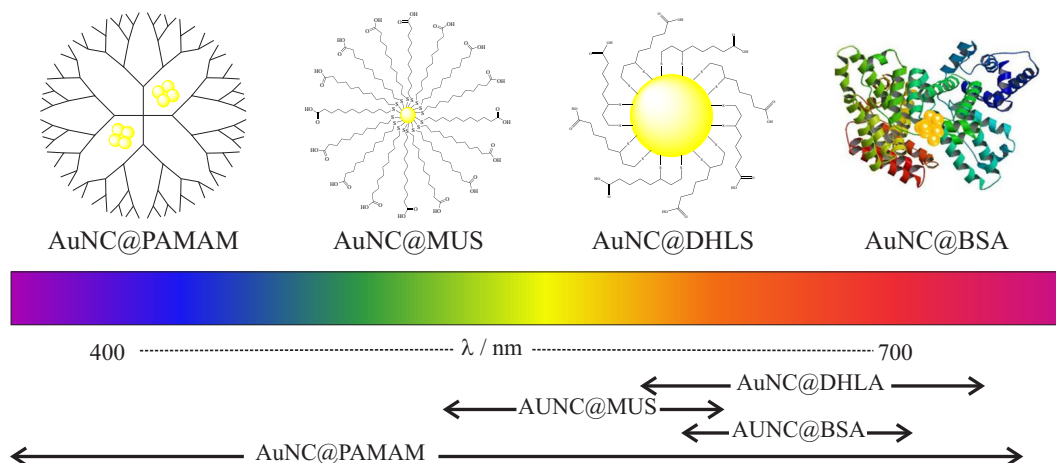


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der emittierten Wellenlänge in Abhängigkeit des stabilisierenden Liganden bei fluoreszierenden Gold-Nanoclustern. (übernommen und übersetzt von *Lin et al.*^[50])

Wie zuvor beschrieben besitzen Nanopartikel eine große Oberfläche, die durch unterschiedliche Liganden stabilisiert werden kann. Es lassen sich zum einen direkt Liganden aufbringen, die eine gewünschte Funktionalität (z.B. funktionelle Gruppen, Biomoleküle, etc.) besitzen. Dies kann entweder über die Adsorption von Liganden auf der Oberfläche (Physisorption) oder durch kovalente Anbindung auf die Oberfläche (Chemisorption) geschehen. Besonders die Funktionalisierung mit empfindlichen Biomolekülen ist bei manchen Syntheserouten für Nanopartikel nicht möglich. Dann besteht die Möglichkeit, durch einen Ligandenaustausch die vorherigen Liganden nach der Synthese durch die gewünschten Liganden zu ersetzen.^[62] Als dritte Variante besteht die Option, durch Reaktionen (z.B.: Substitutionsreaktion, Peptidknüpfung oder „Click“-Reaktion) an vorhandenen Liganden andere Funktionen kovalent anzubinden.^[63–65] Diese Vielfältigkeit macht Nanopartikel zu einer für viele Forschungs- und Anwendungsgebiete interessanten Spezies.^[16]

3.3 Stabilität von Kolloiden

Um die Stabilität eines Systems zu beschreiben, müssen zwei Komponenten der Stabilität betrachtet werden. Auf der einen Seite gibt es die thermodynamische Stabilität und auf der anderen Seite existiert die kinetische Stabilität. Wie in Kapitel 3.2 bereits beschrieben, besitzen Nanopartikel eine sehr große spezifische Oberfläche, die mit sinkendem Partikeldurchmesser zunimmt. Thermodynamisch sind kleinere Partikel damit immer instabiler als größere, da ihre freie Enthalpie (G) proportional zur spezifischen Oberfläche zunimmt, wenn die Partikel kleiner werden. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 3.1 beschrieben.

$$dG = \gamma \cdot dA_G \quad (3.1)$$

G : freie Enthalpie

γ : Grenzflächen- oder Oberflächenspannung

A_G : Grenzfläche

Wenn die Grenzfläche (A_G) abnimmt, so verringert sich auch die freie Enthalpie, wodurch die Agglomeration der Nanopartikel thermodynamisch als freiwilliger Prozess einzuordnen ist. Diese thermodynamische Instabilität kolloidaler Systeme sorgt dafür, dass es zu einer Aggregation der Partikel kommt, was als Alterung bezeichnet wird. Dies führt mit der Zeit zu einer Auflösung kleiner Partikel zugunsten von größeren Partikeln. Voraussetzung für das Altern ist eine begrenzte Löslichkeit der dispergierten Phase im umgebenem Medium, wodurch sich einzelne Atome, Ionen oder Moleküle herauslösen und sich anschließend wieder an größeren Partikeln anlagern können. Dieser Prozess wird nach seinem Entdecker als *Ostwald-Reifung* bezeichnet.^[1,51] Langfristig führt dies zur Sedimentation der Partikel, und in Abhängigkeit vom System ist dieser Prozess reversibel oder irreversibel.^[1,66,67]

Die kinetische Stabilität von Kolloiden hängt dagegen von den verschiedenen Wechselwirkungen der einzelnen Partikel untereinander ab. Diese lassen sich zunächst grob in attraktive (anziehende) und repulsive (abstoßende) Wechselwirkungen einteilen. Bei den attraktiven Wechselwirkungen gibt es zunächst die *van-der-Waals*-Kräfte, bei denen es sich um Dipol-Dipol-Wechselwirkungen handelt. Die Anziehungskraft zwischen zwei unterschiedlich geladenen Teilchen wird durch elektrostatische Anziehung (*Coulomb*-Kräfte) beschrieben. Die dritte attraktive Wechselwirkung ist die Adsorptionskraft, durch die sich Partikel aneinander lagern können. Wenn die Partikel eine gleiche Oberflächenladung besitzen, können *Coulomb*-Kräfte auch repulsiv sein. Dies stellt den wichtigsten Einfluss auf die Stabilisierung von Partikeln dar. Als weitere stark repulsive Wechselwirkung ist die *Bornsche* Abstoßung zu nennen, welche bei der Durchdringung der Elektronenhüllen bei sehr geringen Abständen auftritt. Die dritte Möglichkeit, eine Stabilisierung zu erhalten, ist eine Abstoßung zwischen zwei Hydrathüllen.^[37,68]

Eine Betrachtung eben dieser Wechselwirkungen erfolgt in der DLVO-Theorie, die nach ihren Entwicklern *Derjaguin*, *Landau*, *Verwey* und *Overbeek* benannt ist. In dieser Theorie werden die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen Partikeln verglichen und abgewogen, wodurch sich direkt Abschätzungen über die Stabilität von kolloidalen Dispersionen vornehmen lassen.^[69,70] Man nimmt an, dass Partikel, die ursprünglich neutral geladen waren, eine Oberflächenladung ausbilden, sobald sie mit Elektrolyten im Dispersionsmedium in Kontakt kommen.^[71,72] Durch diese Ladung lagern sich Ionen, die im Dispersionsmedium gelöst sind, an die Partikeloberfläche an, um diese Ladungen zu kompensieren. Zur Veranschaulichung dieses Effektes gibt es wiederum zwei Modelle, welche die Ladungsverhältnisse an den Phasengrenzen beschreiben. Das Modell nach

Helmholtz beschreibt eine starre Schicht aus solvatisierten Ionen, die eine zur Oberfläche gegensätzliche Ladung tragen. Diese Gegenionen liegen auf der Partikeloberfläche adsorbiert vor und sind thermisch unbeweglich (Vgl. Abbildung 3.4A). Das zweite Modell nach *Stern, Gouy* und *Chapman* (SGC-Modell) stellt eine Erweiterung des *Helmholtz*-Modells dar. Auch dieses Modell geht von einer starren Schicht aus adsorbierten Gegenionen auf der Partikeloberfläche aus. Darauf folgt eine mehrere Moleküllagen weitreichende diffuse Schicht aus solvatisierten Ionen. Diese diffuse Schicht bildet auf Grund der thermischen Bewegungen der Ionen und Solvensmoleküle eine dynamische Hülle um die Partikel. Dadurch bildet sie einen Ladungsausgleich zwischen dem Dispersionsmedium und der starren Schicht aus (siehe Abbildung 3.4B).

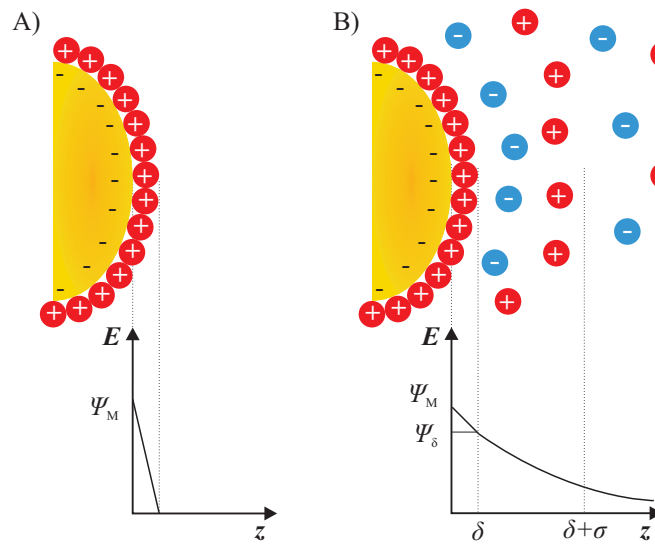


Abb. 3.4: Elektrochemische Doppelschicht im *Helmholtz*-Modell (A) und SGC-Modell (B) mit dazugehörigen Potentialverläufen. Ψ_M = Potentialunterschied, Ψ_δ = Stern-Potential, δ = Größe der Stern-Schicht, σ = Größe der diffusen Schicht, z = Oberflächenabstand.

Wenn die Partikel durch das Dispersionsmedium diffundieren, bewegen sich die Ionen der Stern-Schicht sowie ein Teil der Ionen aus der diffusen Schicht mit. Der Radius der Ionenhülle, die sich mit dem Partikel bewegt, wird als Scherradius bezeichnet. Das Potential, dass sich an der Grenze zwischen dem hydrodynamischen Scherradius und dem Dispersionsmedium ausbildet, wird als Zeta-Potential (ζ) bezeichnet (siehe Abbildung 3.5). Das Zeta-Potential ist ein Maß für die Stabilität kolloidaler Systeme. Wenn alle Partikel eines Systems ein einheitliches, betragsmäßig großes Zeta-Potential besitzen ($|\zeta| > 30 \text{ mV}$), so sind die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sehr stark und eine Agglomeration der Partikel wird erschwert. Damit gelten solche kolloidalen Systeme als stabil.^[66,67]

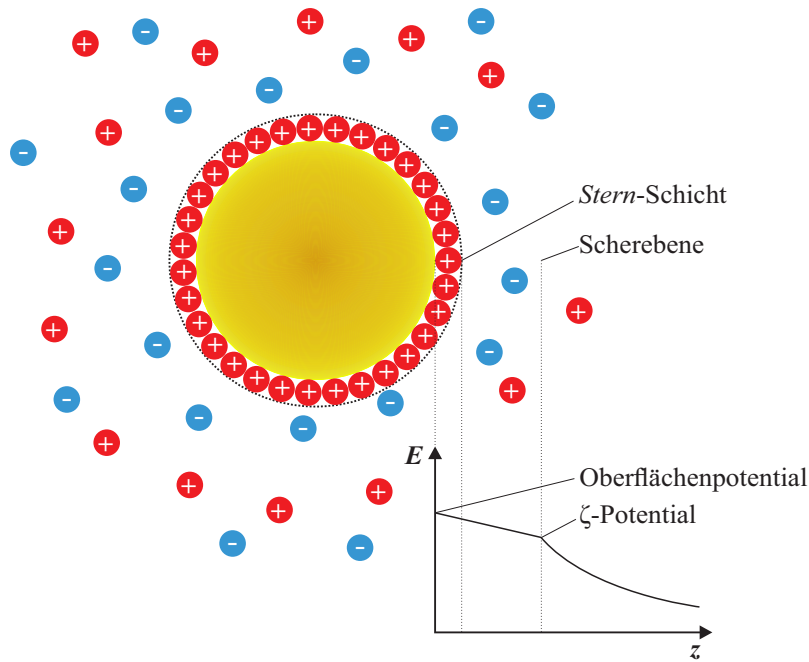


Abb. 3.5: Potentialverlauf an der Fest-Flüssig-Phasengrenze.

Wie bereits zuvor beschrieben lassen sich mit Hilfe der DLVO-Theorie Stabilitätsbetrachtungen kolloidaler Systeme anstellen. Die Stabilität von Kolloiden kann aus der Gesamtpotentialfunktion (V_T) des Systems berechnet werden. Diese Funktion stellt die Summe der unterschiedlichen Wechselwirkungen dar und ist folgend in Gleichung 3.2 formuliert.

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (3.2)$$

V_T : Gesamtpotential

V_A : Potentialbeitrag durch attraktive Wechselwirkungen

V_R : Potentialbeitrag durch repulsive Wechselwirkungen

V_S : Potentialbeitrag durch das Dispersionsmedium

Der Beitrag des Dispersionsmediums ist als gering einzuordnen. Die Summe der attraktiven Komponenten, d.h. der *van-der-Waals*-Anziehung und der repulsiven Komponenten, also der *Born*-Abstoßung und die oben angesprochene Abstoßung durch die elektrochemische Doppelschicht, ergibt eine Potential-Abstandsfunktion, wie sie in Abbildung 3.6 dargestellt ist.^[34] Am Kurvenverlauf der Gesamtwechselwirkung zeigt sich, dass die Höhe des lokalen Maximums der Potentialkurve entscheidend für die Stabilität des kolloidalen Systems ist. Je höher die Energie dieses Maximums ist, umso stabiler ist die Dispersion.^[37,66] In einem System, das sich energetisch im sekundären Minimum befindet, kann eine Ausflockung auftreten, welche jedoch reversibel ist. Wenn das System das Energiemaximum, welches von den repulsiven Wechselwirkungen hervorgerufen wird, durch eine zu starke Annäherung der Partikel überschreitet, kommt es zu einer irreversiblen Koagulation der Partikel, wodurch die attraktiven *van-der-Waals*-Kräfte deutlich überwiegen. Eine Stabilisierung der Partikel durch eine Erhöhung der Ladungsdichte auf der Oberfläche führt

dazu, dass die Energiebarriere erhöht wird und damit die reversible Ausflockung gegenüber der irreversiblen Aggregation begünstigt wird.^[73,74] Diese Form der Stabilisierung kolloidaler Systeme hängt allerdings stark von der Konzentration eventuell vorhandener Elektrolyte in der kontinuierlichen Phase ab. Erhöht man die Salzkonzentration in der Dispersion, so kann es schnell zu einer Abnahme der elektrostatischen Abstoßung kommen, was dazu führt, dass die kinetische Potentialbarriere verringert wird und es somit zu überwiegend attraktiven Wechselwirkungen und damit zur Aggregation oder Koagulation des Kolloids kommt.^[66,75]

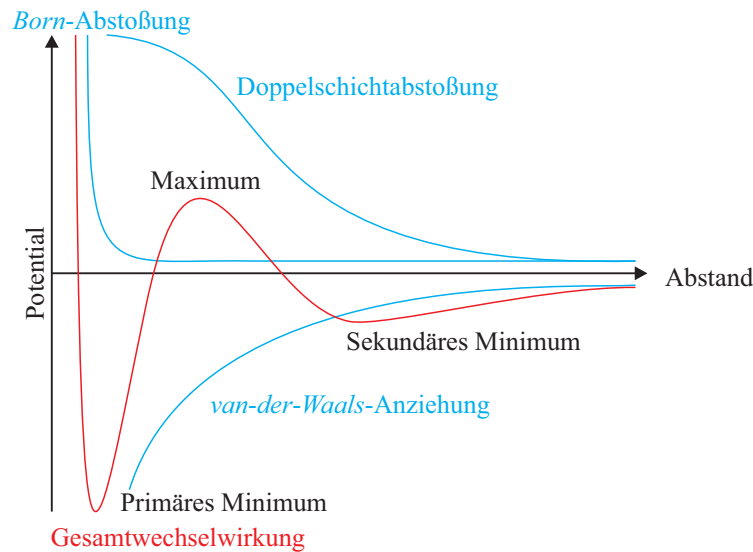


Abb. 3.6: Potential-Abstands-funktion aus unterschiedlichen Wechselwirkungen.

Versieht man Nanopartikel mit einer sterisch anspruchsvollen Ligandenhülle, so kann in Systemen, in denen die elektrostatische Abstoßung nicht oder nur unzureichend erzielt werden kann (z.B. biologische Medien mit erhöhter Elektrolytkonzentration), die Stabilität von kolloidalen Partikeln bedeutend erhöht werden. Die Belegung der Partikeloberfläche mit Liganden kann wie bereits erwähnt über Physisorption oder durch Chemisorption erfolgen. Die sterische Stabilisierung beruht auf einer Erhöhung der freien Energie des Systems bei Annäherung der Ligandenhüllen der Partikel aneinander. Verringern zwei Partikel ihren Abstand zueinander, so berühren sich die beiden Ligandenhüllen ab einem bestimmten Abstand. Nähern sich die beiden Partikel noch weiter einander an, so führt dies entweder zu einer Kompression oder einer Interpenetration der Ligandenhüllen. Schematisch sind diese Effekte in Abbildung 3.7 dargestellt. Bei beiden Phänomenen kommt es zu einer Erhöhung der Ligandenkonzentration zwischen den Partikeloberflächen, was dazu führt, dass die Beweglichkeit von Fragmenten der Ligandenhülle vermindert wird. Dadurch nimmt die Entropie ab und im Gegenzug steigt die freie Energie an, was die Grundlage der sterischen Stabilisierung darstellt. Da mit sinkenden Abstand eine Kompression der Ligandenhüllen unausweichlich ist, steigt die freie Energie steil an. Dadurch kann die sterische Stabilisierung speziell die durch attraktive *van-der-Waals*-Kräfte induzierte Agglomeration verhindern.^[66,76,77]

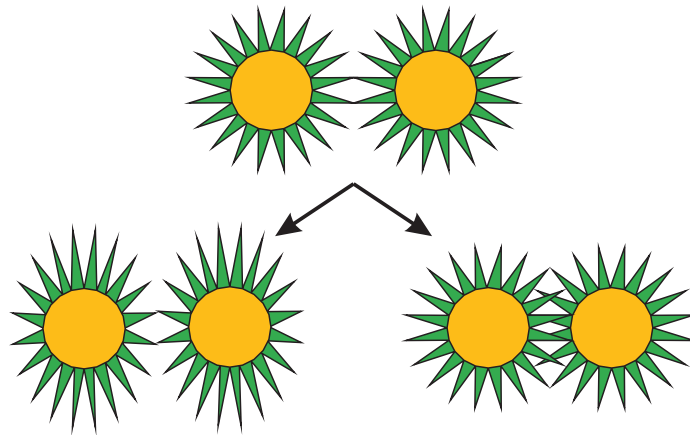


Abb. 3.7: Auswirkungen einer Annäherung von zwei sterisch stabilisierten Partikeln auf die Ligandenhülle.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Aspekten, beeinflusst die Sedimentation die Stabilität eines kolloidalen Systems. Durch die Wirkung der Gravitation auf kolloidale Systeme neigt jeder Partikel, der eine größere Dichte als das Dispersionsmedium aufweist, zur Sedimentation. Größere Partikel sedimentieren schneller, da die *Brownsche* Molekularbewegung schwächer als bei kleinen Partikeln ist. Werden Scherkräfte durch z.B. starkes Rühren oder Ultraschall induziert, können lockere Agglomerate gelöst werden. Durch einen sehr hohen Energieeintrag in das System kommt es im Gegenzug jedoch zu stärkeren Kollisionen zwischen den Partikeln und damit eventuell zur Überwindung der repulsiven Kräfte, was wiederum zur Bildung neuer Aggregate führt.^[66]

3.4 Gold und Gold-Nanopartikel

Gold ist eines der edelsten Metalle und kommt in der Natur vorwiegend gediegen vor, zum Beispiel als goldhaltiger Quarz. Des Weiteren sind auch einige Mineralien bekannt, die dieses wertvolle Element enthalten. Zu diesen Mineralien gehören z.B. Sylvanit (AuAgTe_4), Nagyágit ($(\text{Pb, Au})(\text{S, Te, Sb})_{1-2}$) oder Calaverit (AuTe_2). Die wichtigsten Fundorte befinden sich in Südafrika, Australien, Kalifornien und in Siebenbürgen. Dazu kommt eine Goldmenge von $0,001 - 0,01 \text{ mg m}^{-3}$ in den Weltmeeren, was einem Gesamtgehalt von mehreren Millionen Tonnen entspricht. Jedoch gibt es noch keine Technologie, die eine Gewinnung aus dem Meer rentabel gestalten würde. Die Darstellung von Rohgold erfolgt in der Regel über Cyanidlaugerei oder Amalgambildung. Bei der Cyanidlaugerei wird das Gold aus dem zerkleinerten Erz durch den Zusatz von Kaliumcyanid und unter Luftzufuhr zunächst oxidiert und gelöst. Nach der Extraktion des Dicyanidoaurat-Komplexes ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) lässt sich das Gold durch Zink wieder zum Element reduzieren. Dagegen wird das Gold bei der Amalgambildung mit Quecksilber zu Reaktion gebracht, wodurch sich das Amalgam bildet. Dieses wird isoliert, und anschließend lässt sich das Quecksilber durch Destillation wieder vom Gold abtrennen. Zur Aufreinigung des Rohgoldes verwen-

det man ein Elektrolyseverfahren mit einer Anode aus Rohgold und einer Kathode aus Feingold. Das so erhaltene Elektrolytgold besitzt eine Reinheit von 99,98 %. Der anfallende Anodenschlamm enthält Platinmetalle in unterschiedlichen Konzentrationen und wird anschließend in einem gesonderten Verfahren aufgearbeitet, um diese ebenfalls zu gewinnen.^[78,79]

Der sogenannte „wilde Abbau“ oder Kleinstbergbau von Gold in den Ländern wie Peru ist die Hauptursache für die Emission von Quecksilber in die Umwelt. Es wird geschätzt, dass 2010 durch menschliche Emission ca. 2000 t des giftigen Schwermetalls in die Umwelt gelangt sind. Davon werden ca. 37 % durch den Kleinstbergbau verursacht, was weit mehr ist als durch die großtechnischen Darstellung (5 %).^[80]

Aufgrund seines gediegenen Vorkommens war Gold vermutlich das erste Metall, was dem Menschen bekannt war. Die ältesten Funde von Goldgegenständen datieren bis ins 6. Jahrtausend v. Chr. zurück. Dabei wurde es schon immer hauptsächlich als Schmuckstück oder Zahlungsmittel verwendet. In modernen Anwendungen wird Gold aufgrund seiner sehr guten elektrischen Leitfähigkeit als Leitermaterial auf Platinen oder Steckern benutzt. Hinzu kommt, dass es sich durch Walzen, Ziehen oder Löten sehr gut verarbeiten lässt. In der Medizin findet es wegen seiner Korrosionsbeständigkeit Anwendung im Dentalbereich als Prothese oder Füllmaterial.^[79] Gegen Rheuma wird es in Form der Gold-Salze Natriumaurothiomalat und Auranofin eingesetzt.

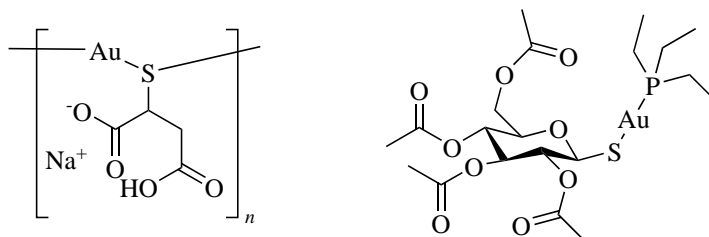


Abb. 3.8: Chemische Strukturen der Wirkstoffe Natriumaurothiomalat (links) und Auranofin (rechts).

Allerdings haben diese Medikamente starke Nebenwirkungen (Allergische Reaktionen, Übelkeit, Durchfall, Juckreiz, Ausschläge), so dass 50 % der Therapien wieder abgebrochen werden müssen. Besonders auffällig ist die so genannte Chrysiasis, bei der es zu einer gräulichen Verfärbung der Haut kommt, vergleichbar mit Argyrie, die bei der Aufnahme von Silber auftritt und zu einer blau-grauen Verfärbung der Haut führt.^[81] Elementares Gold weist dagegen keine gesundheitsschädigenden Eigenschaften auf, da es wegen seines edlen Charakters vom Körper nicht oxidiert werden kann.

In nanopartikulärer Form fand Gold bereits im antiken Rom Verwendung beim Färben von Gläsern. Den damaligen Handwerkern war allerdings nicht bewusst, dass es sich um Kolloide oder Nano-Materialien handelt. Das dabei verwendete Farbpigment trägt den Namen Goldpurpur und stellt kolloidal verteiltes Gold in einer Glas-Matrix dar. Die eigentliche Entdeckung, dass man mit synthetischen Goldsolen Keramiken färben kann,

stellten *Johann Kunckel* und *Andreas Cassius von Leyden* im Jahre 1685 vor. Veröffentlicht wurde das Prinzip aber bereits schon 1659 und bereits 1679 wendete es eine Manufaktur in Potsdam technisch an. Bei der beschriebenen Reaktion wird kolloidales Gold aus einer Goldlösung in *aqua regia* mit Hilfe von Zinn oder Zinn(II)-chlorid gefällt.^[82] Eine systematische Untersuchung von kolloidalem Gold erfolgte durch Michael Faraday erst fast 200 Jahre später. Er befasste sich mit den vom makroskopischen Material abweichenden physikalisch-chemischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln. Für die Synthese verwendete er Goldsäure, welche er mit einer Lösung von elementarem weißem Phosphor reduzierte.^[36,83,84] Bei diesen Untersuchungen arbeitete *Faraday* an mechanischen Kompressionsexperimenten mit dünnen Filmen aus nanopartikulärem Gold und er schloss aus seinen Ergebnissen, dass kolloidales Gold im metallischen Zustand vorliegen muss. Damit war das Gebiet der Metall-Kolloide begründet.^[75,85]

Eine der am weit verbreitetsten *bottom-up*-Verfahren zur Darstellung sphärischer Gold-Nanopartikel ist die Reduktion von Tetrachloridogoldsäure mit Trinatriumcitrat, welche von *Turkevich et al.* etabliert wurde.^[86] Die Reproduzierbarkeit und der einfache praktische Aufwand machen diese Reaktion sehr attraktiv. Daher wurde sie in zahlreichen Varianten untersucht.^[87-90]

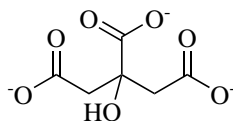


Abb. 3.9: Strukturformel eines Citrat-Ions

Variiert man Reaktionsparameter wie Temperatur oder Stoffmenge des Trinatriumcitrats, so kann eine sehr gute Kontrolle über die Größe der Nanopartikel erreicht werden. Bei einem Verhältnis von Gold:Citrat von 1:10 ist die minimale Größe von ca. 13 nm erreicht. Verringert man die Menge an Citrat, so werden die Nanopartikel größer. Bei einem Verhältnis von 1:4 weisen die Partikel eine Größe von ca. 40 nm auf und sind dennoch relativ monodispers. Bei noch kleineren Mengen an Ligand wird das System instabil und die Größenverteilung der Partikel wird breiter.^[75,86,88] Aktuelle Untersuchungen von *Polte et al.* zum Wachstumsmechanismus der Partikel während dieser Reaktion arbeiten mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS - engl.: *small-angle x-ray scattering*) und Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES - engl.: *x-ray absorption near-edge structure*). Dabei wurde ein vierstufiger Nukleationsmechanismus vorgeschlagen, der allerdings von der konventionellen *LaMer*-Theorie abweicht (Abbildung 3.11). Nach *LaMer et al.* kommt es zunächst zu einer langsamen und kontrollierten Übersättigung der Lösung. Nach dem Erreichen der kritischen Konzentration kommt es zu einer spontanen Kristallisation. Die so entstehenden Keime sind monodispers und entstehen so lange, bis die Übersättigung weitestgehend abgebaut ist. Die restliche Übersättigung wird durch Diffusion der verbliebenen gelösten Teilchen zu den Keimen ausgeglichen, bis keine übersättigte

Lösung mehr vorliegt. Eine graphische Auftragung der Keim-Konzentration gegen die Zeit ist in Abbildung 3.10 gezeigt.^[91,92]

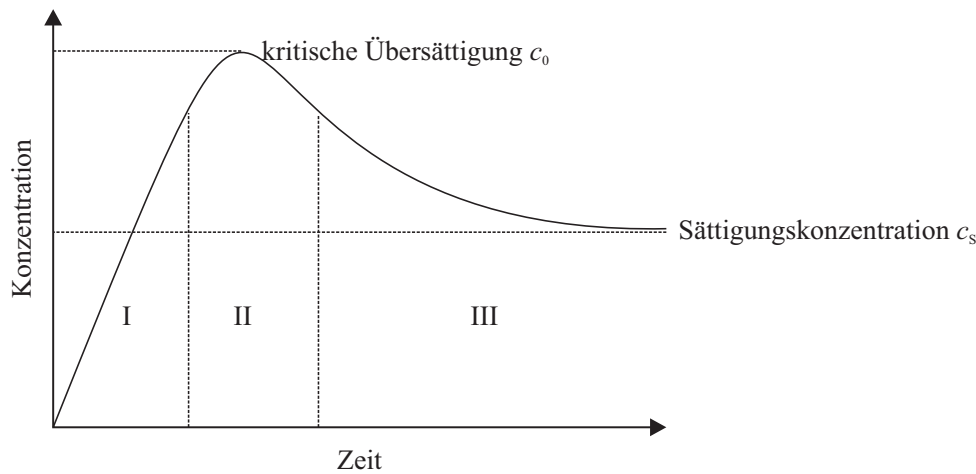


Abb. 3.10: LaMer-Modell für das Wachstum von Kolloiden mit den Phasen I) Keimbildung, II) Nukleation und III) Wachstum. (übernommen und übersetzt nach *LaMer und Dinegar*^[92])

Der vorgeschlagene Nukleationsmechanismus nach *Polte et al.* verläuft über vier Stufen und geht dagegen zunächst von polydispersen Keimen aus. Diese unterliegen der *Ostwald*-Reifung, wodurch sich kleinere Partikel wieder auflösen und größere wachsen, bis auch hier ein monodisperses System vorliegt.^[93,94]

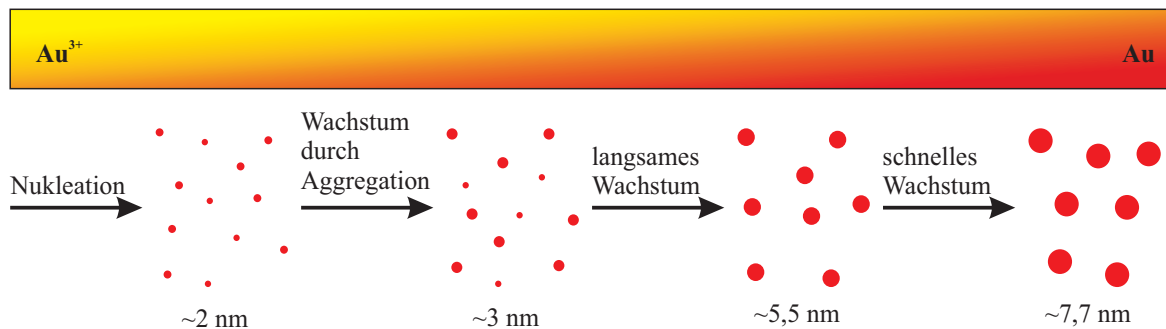


Abb. 3.11: Vorgeschlagener Wachstumsmechanismus von Gold-Nanopartikeln in der *Turkevich*-Methode. (übernommen und übersetzt nach *Polte et al.*^[94])

Anstelle von reinem Trinatriumcitrat kann auch ein Gemisch aus Citrat und Tannin verwendet werden. Tannin ist ein natürliches Polyhydroxyphenol und wird als Gerbstoff aus diversen Pflanzen und Sträuchern gewonnen. Aufgrund seiner erhöhten Reaktivität verkürzt sich die Reaktionszeit deutlich, die so dargestellten Gold-Nanopartikel sind kleiner (5–10 nm) und besitzen eine erhöhte Stabilität.^[95,96]

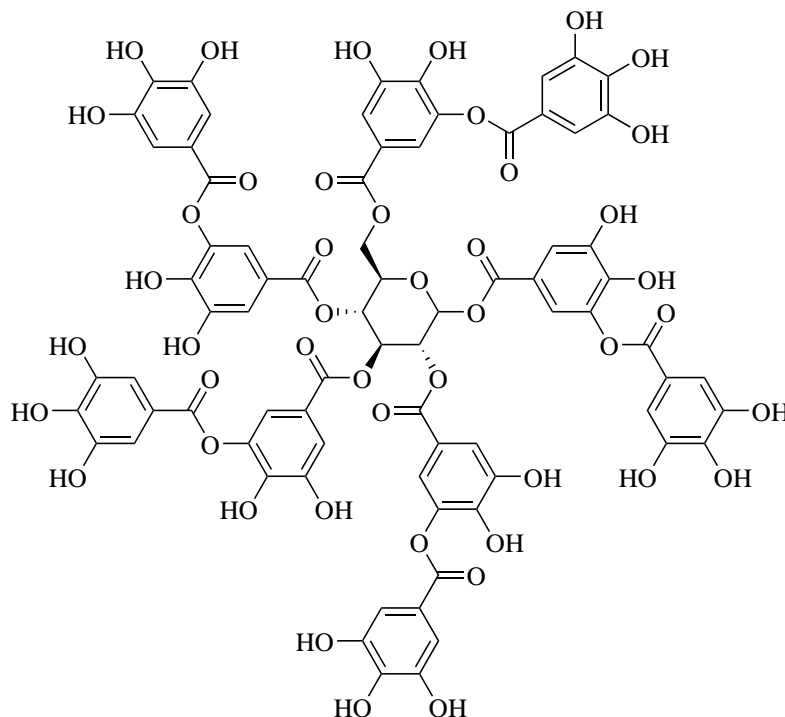


Abb. 3.12: Strukturformel von Tannin

Neben der Citrat-Methode nach *Turkevich* sind bereits eine Vielzahl weiterer Reduktionsmittel verwendet worden. Als Beispiele seien unter anderem Hydrazin,^[51] Alkohole,^[51] Natriumborhydrid,^[97,98] Ascorbinsäure,^[99] und Hydrochinon^[100] genannt. Neben wässrigen Syntheserouten sind aber auch Reaktionen in organischen Lösungsmitteln für die Darstellung von Gold-Nanopartikeln bekannt. Die wohl bekannteste Methode stellten *Brust et al.* 1994 vor.^[101] Sie reduzierten Goldsäure in einem Zweiphasensystem aus Wasser und Toluol mit Natriumborhydrid. Dafür wurde die Tetrachloridogoldsäure zunächst mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators (z.B. Tetraoctylammoniumbromid) in die organische Phase überführt und anschließend durch Zugabe von Natriumborhydrid reduziert. Als Stabilisatoren waren während der Reaktion langkettige Thiole wie z.B. Dodekanthiol anwesend. Mit dieser sogenannten *Brust-Schiffrin*-Methode lassen sich sehr kleine Gold-Nanopartikel darstellen, die zwischen 1 und 5 nm groß sind. Da auch die Ausbeuten dieser Reaktion sehr groß sind, wurde sie in mehreren verschiedenen Varianten adaptiert und weiterentwickelt.^[75,85,102,103]

Etwas exotischer ist eine Darstellungsmethode nach *Rastogi et al.*, bei der Goldsäure in Dimethylformamid (DMF) gelöst und refluxiert wird. Die so dargestellten Nanocluster weisen eine Größe von 5 – 10 nm auf und zeigen unter UV-Licht eine hell blaue Fluoreszenz.^[56] Des Weiteren ist auch eine Darstellung über Polyolprozesse^[104,105] oder in mizellaren Nanoreaktoren^[106–108] möglich. Durch die Wahl des Reduktionsmittels und der Reaktionsbedingungen lässt sich die resultierende Partikelgröße sehr präzise einstellen. Mit einem steigenden Reduktionspotential nimmt die Zahl der gebildeten Keime zu und das Wachstum der Partikel wird begrenzt, wodurch im Produkt kleinere Partikel gebildet werden.

Der zweite wichtige Parameter metallischer Nanopartikel ist die Funktionalisierung der Oberfläche. Da Schwefel besonders aurophil ist, werden häufig Thiole oder andere Organoschwefelverbindungen eingesetzt. Nach dem HSAB-Prinzip (engl.: *hard and soft acids and bases*) kommt es zwischen dem Schwefel der Thiol-Gruppe und den Goldatomen der Partikeloberfläche zu einer sehr stabilen kovalenten Wechselwirkung. Damit lassen sich durch die Wahl eines geeigneten Thiol-Liganden unterschiedliche, sehr stabile Oberflächenfunktionalisierungen realisieren.^[109] Die Oberflächen lassen sich z.B. durch Alkyl- oder Arylmercaptane unpolar funktionalisieren, wodurch sich die Partikel in unpolaren, organischen Lösungsmitteln dispergieren lassen.^[102,110–113] Werden für das Arbeiten in wässrigen Medien dagegen polare Oberflächen benötigt, so können die Nanopartikel beispielsweise durch bifunktionale Thiole wie Mercaptoalkansäuren,^[57,62,114,115] Mercaptoalkohole,^[56,116] Mercaptoalkylamine^[117] oder auch Gemischen von verschiedenen Spezies^[118,119] stabilisiert werden. Durch die zweite funktionelle Gruppe lässt sich durch Protonierung oder Deprotonierung eine elektrische Ladung auf die Oberfläche der Partikel bringen.

Neben Schwefel bindet auch Phosphor relativ stark an eine Gold-Oberfläche, so dass sich auch Phosphane einsetzen lassen, um einen Nanopartikel zu stabilisieren. Der bekannteste Vertreter unter den phosphanstabilisierten Goldclustern ist der Au₅₅-Cluster von *Schmid et al.*, der mit Triphenylphosphan als Ligand dargestellt wurde. Obwohl seine exakte Struktur bis heute unbekannt ist, ist seine Zusammensetzung mit Au₅₅[P(C₆H₅)]₁₂Cl₆ genau bestimmt.^[120,121] Analog zu Schwefel- und Phosphor-Verbindungen lassen sich auch Amino-Liganden einsetzen.^[122–125] Zusätzlich finden Polymerliganden wie Polyethylenglykol (PEG)^[126,127] oder Polyvinylpyrrolidon (PVP)^[128] eine breite Verwendung. An zusätzlichen funktionellen Gruppen können die Partikel durch Kopplungsreaktionen umfunktionalisiert werden, wodurch sie hervorragend als Trägermaterial für beispielsweise Spin- und Farbstofflabel oder Biomoleküle fungieren können.^[129–132]

Auch die Darstellung bestimmter Morphologien steht im Fokus der Forschung, wofür verschiedene Möglichkeiten diskutiert werden. Um eine bestimmte Partikelform zu erhalten, ist es notwendig, die Nukleations- und Wachstumsprozesse zu trennen, indem Reagenzien hinzugegeben werden, die auf dem Kristallkeim selektiv bestimmte Kristallflächen besetzen. Dies ist möglich, da jede Kristallfläche eine andere Oberflächenenergie besitzt. Dadurch wird ein anisotropes Wachstum der Partikel begünstigt. Die bekanntesten Formen von Gold-Nanopartikeln sind Nanostäbchen,^[133–135] Nanoprismen,^[136] und platonische Kristalle.^[104,137,138] Aber auch komplexere Formen wie Sterne^[139] oder Fässer^[140] lassen sich verwirklichen.

Aufgrund ihrer beschriebenen vielfältigen Möglichkeiten zur Modifikation von Partikelgröße, Oberflächenfunktionalität oder Morphologie und ihrer guten Biokompatibilität stellen Gold-Nanopartikel ein sehr attraktives Material in der Nanowissenschaft dar.^[141,142] Sie finden deshalb in sehr vielen verschiedenen Gebieten Anwendung, wie z.B. der Biochemie, der Zellbiologie,^[17,143–145] der Nanotechnologie^[143] und der Materialwissenschaft.^[146,147]

Aktuell werden sie in der biochemischen Forschung besonders für die Einsatzmöglichkeiten in der Gentherapie, der Krebstherapie und als Trägermaterial für eine kontrollierte Wirkstofffreisetzung untersucht.^[23,24]

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass nicht nur in Laboren, sondern auch in der Natur Gold-Nanopartikel „synthetisiert“ werden. Die Bakterien *Delftia acidovorans* und *Cupriavidus metallidurans* sind in der Lage, mit Hilfe von Peptiden in stark toxischen, schwermetallhaltigen Gewässern zu überleben, indem sie Nanopartikel synthetisieren. Durch die Reduktion der Metallionen zum Metall sind diese für das Bakterium nicht mehr schädlich. *Reith et al.* fanden heraus, dass es sich um eine gold-regulierte Genexpression der Bakterien handelt, wodurch dieser Prozess eine aktive Biomineralisation darstellt. Neben Gold konnten Forscher auch andere Edelmetalle (Pd, Pt, Ru, etc.) finden, die von Bakterien reduziert werden können.^[148,149]

4 Verwendete Methoden

4.1 Kernmagnetresonanzspektroskopie

4.1.1 Allgemeiner theoretischer Hintergrund

Die NMR-Spektroskopie (engl.: *nuclear magnetic resonance*) stellt in der organischen Chemie wohl eine der wichtigsten Methoden zur Analyse dar. So können sowohl Reinheit als auch Struktur mit Hilfe von verschiedenen Experimenten untersucht werden. Dabei können Messungen sowohl an flüssigen Proben als auch an Feststoffen erfolgen. Einen schematischen Aufbau eines NMR-Spektrometers zeigt Abbildung 4.1. Das Herzstück eines jeden NMR-Gerätes ist der Magnet, der mit flüssigem Helium (-269°C) gekühlt wird, damit die Legierung der Spule, aus der der Magnet besteht, elektrisch supraleitend ist. Dadurch werden die Spulen nur einmal elektrisch geladen und können dann über Jahre betrieben werden, ohne dass es zu einem nennenswerten Abfall des Magnetfeldes kommt. Um den Heliumtank befinden sich verschiedene Isolierungen und ein Kühltank für flüssigen Stickstoff, um die Abdampftrate des Heliums so gering wie möglich zu halten. Das Probenröhrchen sitzt im Probenkopf und ist von der Shim-Einheit umgeben, welche aus verschiedenen kleinen Spulen besteht. Diese sorgen dafür, dass auch kleinste Inhomogenitäten im Magnetfeld ausgeglichen werden können, was die spektrale Auflösung und Empfindlichkeit steigert.

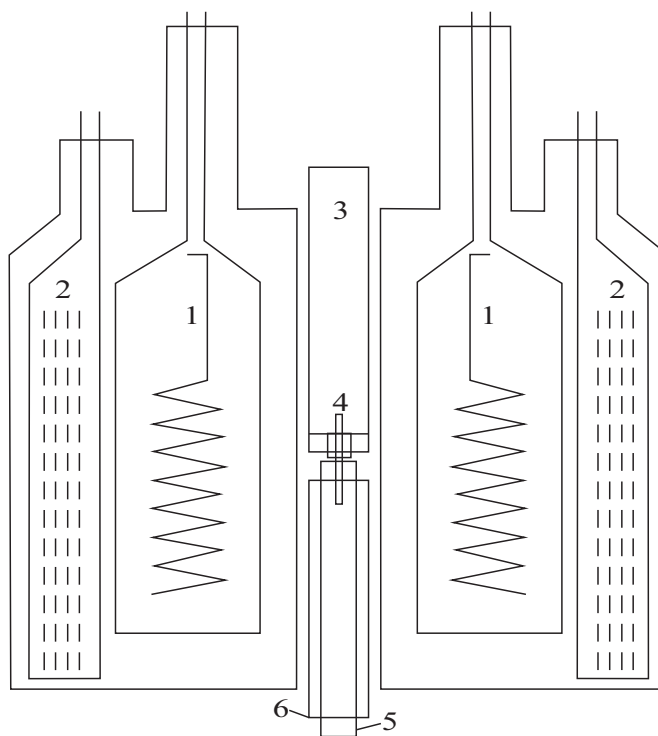


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers mit 1) Magnetspule mit flüssigem Helium, 2) flüssiger Stickstoff-Tank, 3) Probenlift und Rotationseinheit, 4) Probenröhrchen, 5) Probenkopf und 6) Shim-Einheit.^[150]

Mit dieser Methode werden Atomkerne vermessen. Um das Messprinzip besser erklären zu können, wird als erstes kurz auf deren Eigenschaften eingegangen. Aufgebaut ist ein Atomkern aus Protonen und Neutronen, welche beide einen Spin von $I = \frac{1}{2}$ besitzen. Sie verhalten sich ähnlich wie Elektronen in der Hülle und besetzen unterschiedliche Energie-Niveaus, welche einzeln oder paarweise besetzt werden. Wenn sich zwei Protonen oder zwei Neutronen auf einem Niveau befinden, sind die Spins jeweils entgegengesetzt ausgerichtet, so dass die Summe der Spins zweier gepaarter Nukleonen null ergibt. Wenn nun die Zahl der Protonen und die Zahl Neutronen gerade ist (gg-Kerne) und somit alle Nukleonen gepaart sind, ist der gesamte Kernspin $I = 0$. In Kernen wie z.B. ^{12}C , ^{16}O oder ^{28}Si ist dies der Fall, weswegen sich diese Kerne mit der Kernmagnetresonanzspektroskopie nicht untersuchen lassen. Das bedeutet, dass für ein NMR-Experiment entweder die Protonen- oder die Neutronenanzahl (ug-Kern) des zu untersuchenden Atomkerns ungeradzahlig sein müssen (z.B.: ^{17}O , ^{31}P oder ^{35}Cl). In diesem Fall besitzen die Atomkerne einen halbzahligen Spin. Zusätzlich können auch beide Anzahlen ungerade sein (uu-Kern) wie es bei den Isotopen ^{10}B oder ^{14}N der Fall ist. Das hat zur Folge, dass diese Atomkerne einen ganzzahligen Kernspin besitzen. Dieser Kernspin beruht auf dem Eigendrehimpuls (P), der proportional zum magnetischen Moment μ ist. Der Proportionalitätsfaktor für die sich daraus ergebende Gleichung 4.1 ist das gyromagnetische Verhältnis γ , welches für jedes Isotop eine charakteristische Konstante darstellt. Von γ hängt die Empfindlichkeit des Kerns maßgeblich ab, wobei Kerne mit einem großen gyromagnetischen Verhältnis (Bsp.: ^1H , ^3H oder ^{19}F) als sehr empfindlich gelten.

$$\mu = \gamma \cdot P = \gamma \cdot \sqrt{I \cdot (I + 1)} \cdot \hbar \quad (4.1)$$

μ : magnetisches Moment

γ : gyromagnetisches Verhältnis

P : Eigendrehimpuls

I : Kernspinquantenzahl

\hbar : reduziertes Wirkungsquantum ($1,054\,571\,8 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)

Bringt man eine Probe in ein statisches homogenes Magnetfeld der Stärke B_0 , so werden sich die Kernspins in unterschiedlichen Orientierungen ausrichten. Diese Orientierungen besitzen unterschiedliche Energie-Niveaus. Damit kommt es zu einer energetischen Aufspaltung der Kernspins, was als *Zeeman*-Effekt bezeichnet wird. Beschreiben lassen sich die Energie-Niveaus durch die magnetische Quantenzahl $m = I, I - 1, \dots, -I$. Es ergeben sich stets $(2I + 1)$ Orientierungen oder auch *Zeeman*-Niveaus. Die Energie dieser *Zeeman*-Niveaus lässt sich mit Gleichung 4.2 berechnen.

$$E = -m \cdot \gamma \cdot B_0 \cdot \hbar \quad (4.2)$$

E : Energie des *Zeeman*-Niveaus

m : magnetische Quantenzahl

B_0 : Magnetische Flussdichte

Eine schematische Darstellung des *Zeeman*-Effekts ist in Abbildung 4.2 am Beispiel eines Atomkerns mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ gezeigt. Dessen Spins spalten in zwei Energie-Niveaus auf, wobei sich die Kerne entweder parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld ausrichten können. Die parallele Ausrichtung ist dabei energetisch günstiger als die antiparallele Ausrichtung.

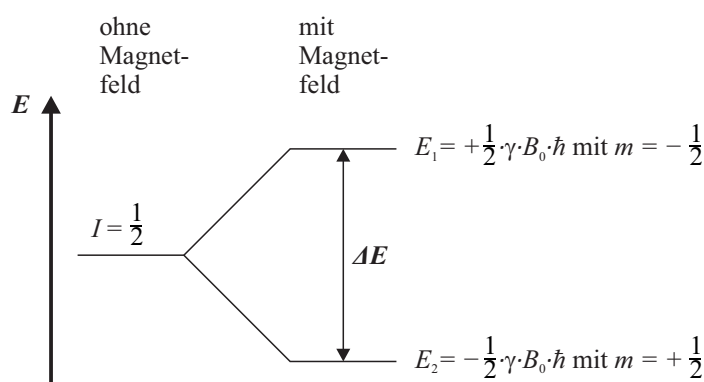


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des *Zeeman*-Effektes für einen Kern mit $I = \frac{1}{2}$.

Als Differenz zwischen den beiden Energie-Niveaus ergibt sich der nach Gleichung 4.3 bestehende Zusammenhang. Demzufolge ist die Aufspaltung zwischen zwei Energie-Niveaus direkt proportional zur magnetischen Feldstärke und abhängig vom gyromagnetischen Verhältnis. Das bedeutet, dass der *Zeeman*-Effekt eines Atomkerns umso ausgeprägter ist, je stärker das angelegte Magnetfeld und je empfindlicher der Atomkern ist.

$$\Delta E = \gamma \cdot B_0 \cdot \hbar \quad (4.3)$$

ΔE : Energiedifferenz zwischen den *Zeeman*-Niveaus

Die Energiedifferenz zwischen benachbarten Niveaus ist verglichen mit der mittleren thermischen Energie des Systems sehr klein. Sie beträgt für Protonen beispielsweise bei einem 300 MHz-Spektrometer ca. $0,12 \text{ J mol}^{-1}$. Dadurch ist das untere Energie-Niveau nur sehr geringfügig etwas stärker besetzt als das obere Energie-Niveau. Dieser minimale Besetzungsunterschied ist es, der die Beobachtung von Signalen in der NMR-Spektroskopie ermöglicht. Die Besetzung der Energie-Niveaus unterliegt der *Boltzmann*-Verteilung und lässt sich darüber ausrechnen. Am Beispiel eines 300 MHz-Spektrometers ($B_0 = 7,05 \text{ T}$, $T = 300 \text{ K}$) gibt folgende Rechnung den Besetzungsunterschied zwischen dem energiereicheren und dem energieärmeren Niveau für Protonen ($\gamma = 26,7522 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) an:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B \cdot T}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B \cdot T} = 1 - \frac{\gamma \cdot B_0 \cdot \hbar}{k_B \cdot T} \quad (4.4a)$$

$$N_\beta = 0,99995 \cdot N_\alpha \quad (4.4b)$$

N_β : Besetzung des energiereichen Niveaus

N_α : Besetzung des energiearmen Niveaus

k_B : Boltzmann-Konstante ($1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

T : Temperatur

Die Kernspins sind in der klassischen Betrachtungsweise nicht genau auf der z -Achse ausgerichtet, sondern führen eine Präzessionsbewegung um die z -Achse aus. Sie verhalten sich also wie Kreisel, deren Winkel durch die Quantelung der Energiezustände jedoch nur bestimmte Werte annehmen kann. Die Frequenz mit der die Spins präzidieren wird als *Larmor*-Frequenz ν_L bezeichnet. Diese ist direkt proportional zur Energiedifferenz der *Zeeman*-Niveaus, was aus Gleichung 4.5a hervorgeht. Durch Umstellen und Einsetzen von Gleichung 4.3 lässt sich Gleichung 4.5b erhalten, welche als Resonanzbedingung bezeichnet wird.

$$\Delta E = h \cdot \nu_L \quad (4.5a)$$

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2 \cdot \pi} \right| \cdot B_0 \quad (4.5b)$$

h : Planck'sches Wirkungsquantum ($h = \hbar \cdot 2 \cdot \pi = 6,626\,070\,04 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)

ν_L : *Larmor*-Frequenz

Um die Übergänge zwischen den verschiedenen Niveaus anzuregen, wird elektromagnetische Strahlung auf die Probe eingestrahlt. Diese liegt im Bereich von Radiowellen mit Größenordnungen von einigen 10–100 MHz. Die Dauer des Einstrahlens liegt normalerweise im Bereich von wenigen μs , weswegen von Radiofrequenzpulsen (RF-Pulsen) gesprochen wird. Das bedeutet, es wird Energie absorbiert und sämtliche Spins in der Probe kehren sich um und besetzen somit nun vermehrt das höhere *Zeeman*-Niveau. Bei einer Gleichbesetzung der Niveaus (Sättigung) kann kein Signal detektiert werden. In der Praxis kehrt man die Spins aber nicht um 180° um, sondern nutzt sogenannte 90° -Pulse. Damit kippen die Spins von der z -Achse in die x - y -Ebene und rotieren dort mit der *Larmor*-Frequenz. Für eine mathematisch einfachere Betrachtung wird angenommen, dass sich das Koordinatensystem, in dem sich die zu betrachtenden Kernspins befinden und um die z -Achse rotieren, selbst mit einer Frequenz in der Größenordnung der *Larmor*-Frequenz dreht. Damit ändern sich die Koordinaten x und y in x' und y' . Erfolgt die Einstrahlung eines

90°-Pulses aus Richtung der x' -Achse, so befindet sich die Gesamtmagnetisierung danach auf der y' -Achse. Diese sogenannte Quermagnetisierung oder transversale Magnetisierung induziert in der Empfängerspule einen elektrischen Strom, der dann als eigentliches Signal aufgezeichnet wird. Aufgrund dieser Tatsache wird deutlich, warum immer leistungstärkere Spektrometer entwickelt werden. Durch ein stärkeres Magnetfeld erhöht sich der Energieunterschied zwischen den *Zeeman*-Niveaus und damit gleichermaßen der Besetzungsunterschied zwischen diesen. Durch die Anregung wird eine größere Quermagnetisierung erzeugt und ein stärkerer Strom induziert, was die Signalstärke und dadurch die Messempfindlichkeit erheblich steigert.

Anschließend kann das System die Quermagnetisierung auf zwei verschiedenen Wegen abbauen, was als Relaxation bezeichnet wird. Die Rückkehr der Kernspins in das thermische Gleichgewicht wird longitudinale Relaxation genannt, wobei der Abbau der Quermagnetisierung durch erneutes Ausrichten der Spins in z -Richtung erfolgt. Die Dauer dieses Prozesses wird mit der Größe T_1 -Zeit bestimmt. Sie beeinflusst maßgeblich, wie oft in einer bestimmten Zeit der RF-Puls auf die Probe eingestrahlt werden kann, da es bei zu kurzen Wartezeiten zwischen zwei Scans zu einer Sättigung kommen kann. Das bedeutet, dass kein Signal mehr detektierbar wäre. Bei der so genannten Spin-Spin-Relaxation oder transversalen Relaxation kommt es zu einem Abbau von Quermagnetisierung aufgrund der Dephasierung der Kernspins. Damit nimmt die Gesamtmagnetisierung in der x - y -Ebene ab. Dadurch nimmt das aufgezeichnete Signal im Laufe der Zeit in Form einer gedämpften Schwingung ab, weshalb von freiem Induktionszerfall (FID - engl.: *free induction decay*) gesprochen wird. Die effektive Relaxationszeit T_2 setzt sich dabei nach Gleichung 4.6 aus zwei Teilen zusammen.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{entrop}} + \frac{1}{T_2^{inhomo}} \quad (4.6)$$

- T_2 : effektive Relaxationszeit
- T_2^{entrop} : Relaxationszeit durch entropische Effekte
- T_2^{inhomo} : Relaxationszeit durch Inhomogenitäten

Der Anteil, der auf entropischen Prozessen basiert, lässt sich wie folgt erklären. Durch das fluktuierende Magnetfeld wird Energie von einem Kern auf einen anderen Kern übertragen. Dadurch wechseln sie ihre Plätze vom energiereicheren zum energieärmeren Zustand und umgekehrt. Dies geschieht unter Energieerhaltung, jedoch geht die Phasenbeziehung verloren. In Abbildung 4.3 ist der Einfluss von Inhomogenitäten auf die Kernspins schematisch dargestellt. Nach dem Einstrahlen des RF-Pulses liegt die Gesamtmagnetisierung in der x' - y' -Ebene. Die *Larmor*-Frequenz ist jedoch nicht für alle Kernspins überall in der Probe gleich groß. Dadurch rotieren einige Kernspins schneller und andere langsamer und es kommt zu einem Auffächern der Kernspins und einer Abnahme der Quermagnetisierung.

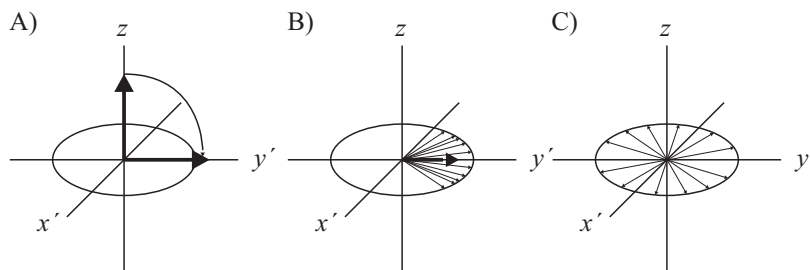


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Auffächerung der Kernspins.^[151]

Die T_2 -Relaxationszeit hat einen direkten Einfluss auf die Signalqualität. Je kürzer sie ist, umso breiter werden die NMR-Signale und umgekehrt.

Bei den bisherigen Betrachtungen würden alle beobachtbaren Atome einer Sorte nur ein Signal aufweisen. Jedoch induzieren auch Elektronen ein Magnetfeld, was auf die zu beobachtenden Kerne einwirkt. Dadurch kann es zu sogenannten positiven oder negativen Abschirmung der Atomkerne kommen. Das effektive Magnetfeld am Kern unterscheidet sich dann vom extern angelegten Magnetfeld um dieses induzierte Feld (Gleichung 4.7). Aufgrund dieses Unterschiedes kommt es zu charakteristischen Verschiebungen der Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit von der chemischen/elektronischen Umgebung des Atomkerns. Somit lassen sich Rückschlüsse auf benachbarte Gruppen im zu untersuchenden Molekül ziehen.

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma \cdot B_0 \quad (4.7)$$

B_{eff} : effektives Magnetfeld am Kern

σ : Abschirmungskonstante

Zur Vergleichbarkeit von Spektren, die an unterschiedlichen Geräten gemessen wurden, wird die Resonanzfrequenz auf die Messfrequenz des Spektrometers bezogen, wodurch die geräteunabhängige chemische Verschiebung δ erhalten wird.

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad (4.8)$$

δ : chemische Verschiebung

ν_x : Resonanzfrequenz eines Atomkerns X

ν_{Ref} : Resonanzfrequenz der Referenz

Des Weiteren werden die gemessenen Verschiebungswerte auf einen Standard bezogen. Dafür dient in Proben mit organischen Lösungsmitteln das Tetramethylsilan (TMS) bzw. in Proben mit Deuteriumoxid Natriumtrimethylsilylpropionat (TSP) oder 4,4-Dimethyl-4-silapentan-1-sulfonsäure (DSS). In ^1H -Spektren wird das Signale der Protonen der Methylgruppen am Silicium auf 0 ppm kalibriert. Außerdem werden die ^{13}C - und ^{29}Si -Signale

in den entsprechenden Spektren ebenfalls auf 0 ppm kalibriert. Die Strukturen der oben genannten Standard-Verbindungen sind nachfolgende in Abbildung 4.4 abgebildet.

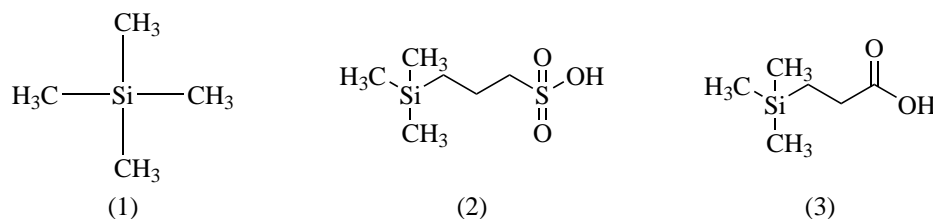


Abb. 4.4: Strukturen der verwendeten NMR-Standard-Verbindungen im ^1H -NMR 1) TMS, 2) DSS und 3) TSP.

Die Wechselwirkung zwischen sowohl homo- als auch heteronuklearen, benachbarten Kernen, die das Magnetfeld der jeweiligen Nachbarkerne beeinflussen, führt zu verschiedenen Feinaufspaltungen der Signale. Durch diese sogenannten skalaren Kopplungen lassen sich ebenfalls Aussagen über die Nachbarschaft der betreffenden Signale treffen. Das lässt sich durch die Wechselwirkung zweier benachbarter Kerne in Abhängigkeit ihrer Orientierungen im Magnetfeld erklären. Wenn Kern A sich parallel zum Magnetfeld ausgerichtet hat, kann Kern X entweder parallel oder antiparallel vorliegen. Kern X induziert in beiden Fällen ein Magnetfeld, welches mit Kern A wechselwirkt, jedoch mit unterschiedlichen Vorzeichen. Daher kommt es, dass die Resonanzfrequenz auf der einen Seite etwas zu niedrigeren und auf der anderen Seite zu etwas höheren Frequenzen verschoben ist. Da die Verteilung der parallelen und antiparallelen Ausrichtung von X in der Probe, wie oben beschrieben, ungefähr gleichgroß ist, erscheinen zwei Signale annähernd gleicher Intensität. Damit wird ein Dublett als Signal erhalten. Dieser Gedanke lässt sich auf beliebig viele Nachbarkerne X ausweiten, und man erhält bei zwei äquivalenten Nachbarn Triplets, bei drei äquivalenten Nachbarn Quartetts usw. Eine Veranschaulichung ist nachfolgend in Abbildung 4.5 dargestellt. Sollten die koppelnden Kerne nicht chemisch/elektronisch äquivalent sein, kommt es zu weitaus komplexeren Aufspaltungen. Des Weiteren kann es zu Spektren höherer Ordnung kommen, in dem noch weitere Feinaufspaltungen in den Signalen zu finden sind.

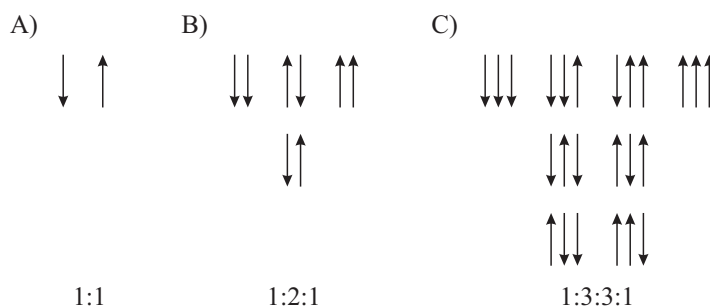


Abb. 4.5: Darstellung der Anordnung der benachbarten Kernspins und die daraus resultierenden Multipllett-Intensitäten bei A) Dubletts B) Triplets und C) Quartetts.

Die dritte Größe, zumindest in einem ^1H -NMR-Spektrum, die Informationen liefert, ist die Intensität bzw. das Integral der Signale. Darüber lassen sich Aussagen über die Anzahl der äquivalenten Protonen treffen, die dieses Signal erzeugen. Mit den Informationen aus der chemischen Verschiebung, der Feinaufspaltung und der Integrale können Hinweise auf die Nachbarschaft der Kerne erhalten werden, womit die Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen betrieben werden kann oder bekannte Verbindungen zugeordnet werden können.

4.1.2 Gepulste Feldgradienten und stimulierte Echos

Nachdem im vorherigen Abschnitt das allgemeine, physikalische Prinzip ausführlich beschrieben wurde, soll in diesem Kapitel die in dieser Arbeit verwendete NMR-Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe von stimulierten Echos (STE - engl.: *stimulated echo*) und gepulsten Feldgradienten (PFG - engl.: *pulsed field gradient*) detaillierter betrachtet werden. Feldgradienten stellen in der modernen NMR-Spektroskopie eine etablierte Methode dar und finden Anwendung, wie beispielsweise für die Untersuchung von Transportprozessen, für die Unterdrückung von Lösungsmittel-Signalen, zur Auswahl erwünschter bzw. Unterdrückung unerwünschter Kohärenzordnungen oder zur Spektrenvereinfachung.^[152–155]

Wird ein konstanter Feldgradient parallel zu B_0 verwendet, so führt dies zu einem linear variierendem, effektiven Magnetfeld entlang der z -Achse. Als Konsequenz ergibt sich eine Inhomogenität des Magnetfeldes aus der eine ortsabhängige Larmor-Frequenz ($\nu(z)$) resultiert.

$$\nu(z) = \nu_L + \gamma \cdot g \cdot z \quad (4.9)$$

- $\nu(z)$: Larmor-Frequenz in Abhängigkeit der z -Position
- g : Feldgradientenstärke
- z : Position in der Probe in z -Richtung

Abbildung 4.6 stellt den Einfluss eines Gradienten in z -Richtung auf die transversale Magnetisierung in der x - y -Ebene dar. Zusätzlich zu den Effekten der T_2 -Relaxation rotieren einige Kernspins schneller als das rotierende Koordinatensystem, während andere langsamer rotieren. Dies im Gegenzug zur T_2 -Relaxation allerdings in Abhängigkeit ihrer z -Position im effektiven Magnetfeld $B(z)$. Damit kommt es zu einem ortsabhängigen Verlust der Phasenkohärenz der Kernspinvektoren in der x - y -Ebene (Dephasierung $\Phi(z)$). Damit sinkt die resultierende Intensität des NMR-Signals. Neben der Stärke des Gradienten (g) hat auch seine Dauer (δ) einen direkten, proportionalen Einfluss auf die Dephasierung. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit der Markierung der Position eines Kernspins im Magnetfeld, bezogen auf die z -Achse.

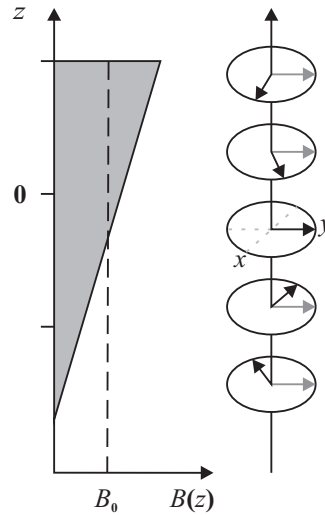


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Dephasierung während eines Gradienten in z -Richtung.^[156]

Neben den Gradienten benötigt man zur Messung von Diffusionskoeffizienten mittels NMR-Spektroskopie noch die Techniken der Spin-Echos (SE)^[157] bzw. stimulierten Echos (STE)^[158]. Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl von Pulssequenzen zur Diffusionsmessung entwickelt, deren Grundprinzip jedoch immer auf dem PFG-SE- bzw. dem PFG-STE-Impulsverfahren beruht.^[159–162]

Eine schematische Darstellung der grundlegenden PFG-STE-Pulsfolge und sowie der Spindynamik zeigt die Abbildung 4.7. Für eine einfachere Betrachtung werden an dieser Stelle die Effekte der T_2 -Relaxation vernachlässigt, da diese durch das stimulierte Echo ausgelöscht werden. Im ersten Schritt wird ein 90° -Puls aus x -Richtung eingestrahlt, der eine Quermagnetisierung in der x' - y' -Ebene erzeugt. Alle Spins weisen zu diesem Zeitpunkt noch Phasenkohärenz auf. Darauf folgt der erste gepulste Feldgradient, während dem die Kerne eine ortsabhängige Phasenverschiebung erfahren. Dadurch zeigen die Kernspins eine helikale Anordnung. Anschließend folgt der zweite 90° -Puls aus x -Richtung, durch den die Kernspins in die x' - z -Ebene gedreht werden. Hierdurch kommt es zur Speicherung der Ortsinformationen, da die Phasenverschiebung von T_2 unabhängig ist. Die x - und y -Komponenten der Spins relaxieren zwar durch T_2 -Relaxation, jedoch bleibt die z -Komponente hierdurch unbeeinflusst. Nach diesem Prozess liegen die Spins auf der z -Achse in z - und $-z$ -Richtung und tragen noch immer die Information der Phasenverschiebung durch die Larmor-Frequenz. Nach dem dritten 90° -Puls aus $-x$ -Richtung wird wieder Quermagnetisierung in der x' - y' -Ebene erzeugt, wodurch nach dem zweiten Gradienten das Echo erhalten und detektiert werden kann. Wenn sämtliche Spins der Probe ortsfest sind, so ist das Echo-Signal maximal. Erfahren die Kernspins im Zeitraum Δ eine Diffusion in z -Richtung, so wird sich die Phasenverschiebungen während des zweiten Gradientenpulses von der ersten unterscheiden. Damit kommt es nicht zur vollständigen Phasenkohärenz und damit zur Abschwächung des Signals. Dies kann beispielsweise zur

Unterdrückung von Lösungsmittel-Signalen angewendet werden, wenn die Lösungsmittelmoleküle viel schneller als die Moleküle der zu untersuchenden Substanz diffundieren. Dadurch erfahren sie eine viel größere Dephasierung und ihre Signalintensität verschwindet, während die Signale der Probe nur leicht gedämpft werden.

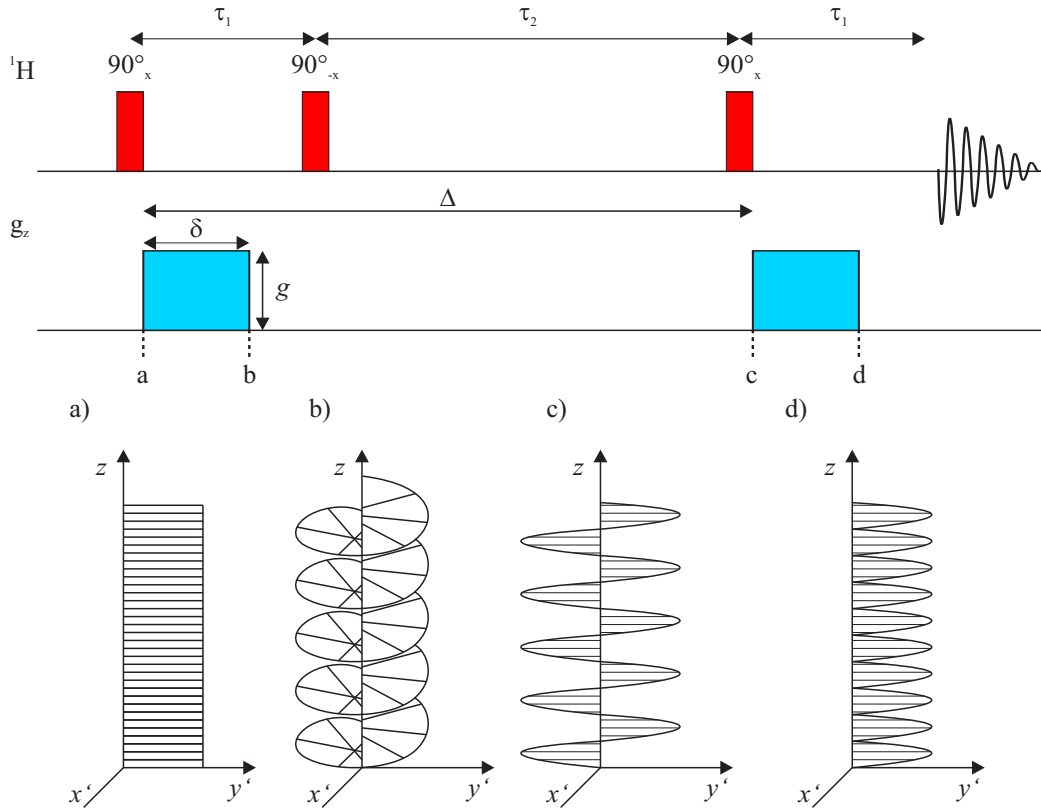


Abb. 4.7: A) Schematische Darstellung einer PFG-STE-Pulssequenz und B) Schematische Darstellung der Spindynamik.

Mathematisch lässt sich die gradientenabhängige Dämpfung der transversalen Magnetisierung mit Gleichung 4.10 beschreiben. Dabei wird angenommen, dass nur normale Diffusion vorliegt.

$$E(q, t) = \frac{I(q, t)}{I(0, t)} = e^{-D \cdot q^2 \cdot t} \quad (4.10)$$

$E(q, t)$: Dämpfung der Magnetisierung

$I(q, t)$: Intensität mit Gradient

$I(0, t)$: Intensität ohne Gradient

D : Diffusionskoeffizient

q : Gradientenwirkung ($\gamma \cdot g \cdot \delta$)

Die Bestimmung der molekularen Selbstdiffusion ist prinzipiell durch die Variation der Fläche der Gradienten (q) möglich. Demnach können g oder δ variiert werden. Die Arbeiten laufen in der Praxis meist unter variabler Gradientenstärke ab, und es wird die Dauer

des Gradienten δ konstant gehalten, wodurch der Einfluss der Relaxationseffekte auf die Dämpfung des NMR-Signals konstant gehalten werden kann. Das Ergebnis einer solchen Messung ist eine Reihe von NMR-Spektren (pseudo-2D-Spektrum) in denen die Signalintensität von der Gradientenstärke abhängig ist. In Abbildung 4.8 ist beispielhaft die Dämpfung des ^1H -NMR-Signals einer D_2O -Probe, in der sich 1 % Wasser befindet, dargestellt. Der Diffusionskoeffizient lässt sich daraus durch nichtlineare Kurvenanpassung der funktionalen Zusammenhänge in Gleichung 4.10 an die experimentelle Signaldämpfung $E(q, t)$ berechnen.

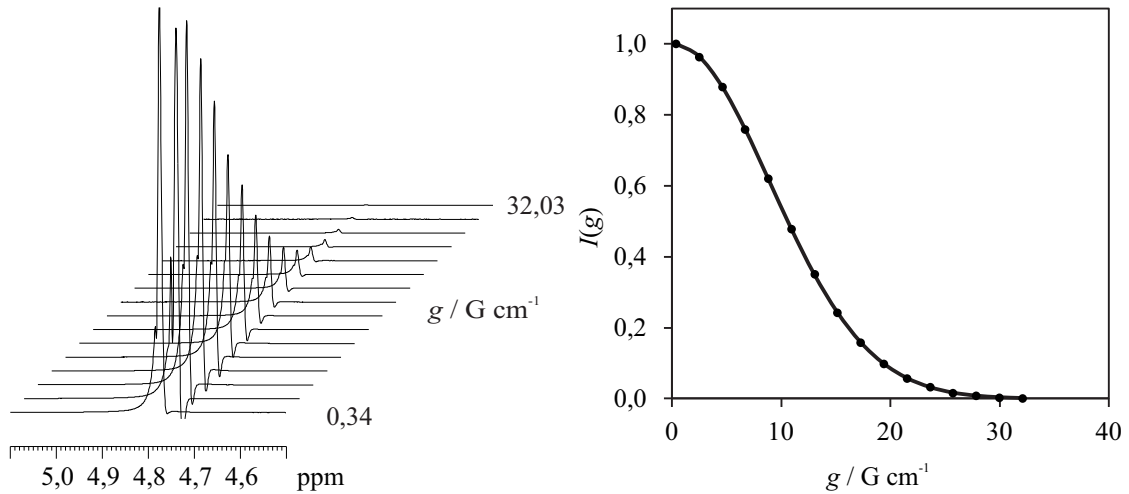


Abb. 4.8: Dämpfung des ^1H -NMR-Signals von Wasser (1 % H_2O in D_2O) in Abhängigkeit der Gradientenstärke g während eines Diffusionsexperimentes: (a) pseudo-2D-NMR-Spektrum und (b) monoexponentieller Fit nach Gleichung 4.10.

Eine zweite mathematische Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten einer Komponente wurde von *Stejskal* und *Tanner* entwickelt. Dazu wird Gleichung 4.10 zunächst logarithmiert, und anschließend wird für $q = \gamma \cdot d \cdot \delta$ und für $t = \Delta - \frac{\delta}{3}$ eingesetzt. Damit ergibt sich der Zusammenhang aus Gleichung 4.11:

$$\ln \frac{I(g)}{I(0)} = -D \cdot \gamma^2 \cdot g^2 \cdot \delta^2 \cdot \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) = -b \cdot D \quad (4.11)$$

Δ : Diffusionszeit

δ : Dauer des Gradienten

Wie bereits beschrieben stellen γ , Δ und δ während der Messung Konstanten dar, während die Gradientenstärke variiert wird. Durch Zusammenfassen dieser Werte zu der Variablen b herrscht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der relativen Signalintensität und dem Diffusionskoeffizienten. Eine Auftragung der Daten ergibt somit eine abfallende Gerade, deren Steigung dem negativen Diffusionskoeffizienten entspricht. Die Methode eignet sich entweder für eine einzelne Komponente oder für Mischungen, deren Diffusionskoeffizienten sich genügend unterscheiden, da es ansonsten zu einem gemittelten

Wert für D kommt. Mit dem Diffusionskoeffizienten kann mit Hilfe der *Stokes-Einstein-Beziehung* (Gleichung 4.12) die Größe eines Moleküls oder Partikels berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass diese Gleichung nur für sphärische Partikel gültig ist.

$$d_H = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (4.12)$$

d_H : hydrodynamischer Partikeldurchmesser

η : Viskosität der Flüssigkeit

Bei einer moderneren Variante, der diffusionsgewichteten NMR-Spektroskopie (DOSY - engl.: *diffusion-ordered spectroscopy*), erhält man ein zweidimensionales Spektrum, in dem die chemische Verschiebung in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten aufgetragen ist. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Mischungen auf der Basis verschiedener Diffusionskoeffizienten der Komponenten in ihre Bestandteile zu zerlegen und sich für jede Komponente einzeln das ^1H -NMR-Spektrum anzusehen. Des Weiteren ist es mit modernen Pulssequenzen möglich, solche DOSY-Messungen zusätzlich auch mit anderen Messungen wie beispielsweise COSY (engl.: *correlated spectroscopy*), NOESY (engl.: *nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy*), TOCSY (engl.: *total correlated spectroscopy*) oder HMQC (engl.: *heteronuclear multi quantum coherence*) zu kombinieren und damit dreidimensionale NMR-Spektroskopie zu betreiben.^[160,163]

Verwendete Geräte und Spezifikationen

Die ^1H -NMR- der Liganden wurden an einem Avance 300 Spektrometer oder einem DPX 300 Spektrometer aufgenommen. Die ^1H , ^{13}C -NMR-, ^1H , ^1H -COSY- und HSQC-Spektren wurden an einem Avance III 600 MHz Spektrometer von Bruker aufgenommen. Die DOSY-Spektren wurden an einem DRX 500 Spektrometer von Bruker aufgenommen.

4.2 Atomabsorptionsspektroskopie

Theoretischer Hintergrund

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist eine spektralanalytische Methode, mit der sowohl qualitative, als auch quantitative Bestimmungen von Elementen möglich sind. Die physikalische Grundlage dieser Methode ist die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts durch den Analyten in der Gasphase. Wenn in der Gasphase ein Lichtquant von einem Atom in einem angeregten Zustand emittiert wird, so kann dieses von einem anderen Atom des gleichen Elementes im Grundzustand erneut absorbiert werden. Wird die Probe in der Gasphase mit polychromatischem Licht bestrahlt, so kommt es durch die Absorption von Licht bestimmter Wellenlängen zu einem eindeutigen Linienspektrum, das für jedes Element spezifisch ist, da jedes Element charakteristische Energien für die Anregung von Elektronensprüngen innerhalb der äußeren Elektronenhüllen aufweist. Für die Atomabsorptionsspektroskopie werden elementspezifische Hohlkathodenlampen verwendet, da diese diskrete Wellenlängen aussenden. Die Kathoden solcher Lampen sind aus dem jeweils zu untersuchenden Element gefertigt und erzeugen ein Emissionsspektrum mit hoher Intensität. Mit Hilfe dieser Lampen erreicht die AAS eine hohe Selektivität. Für die Messung wird die Probe zunächst atomisiert, indem sie beispielsweise in einer Luft-Acetylen-Flamme oder elektrothermisch in einem Graphitrohrföfen thermisch zersetzt wird. Anschließend wird sie in der Gasphase mit Licht bestrahlt. Durch die Absorption des Analyten sinkt die Intensität des elektromagnetischen Strahls und diese Abnahme wird mit einem Detektor gemessen. Für eine quantitative Bestimmung müssen vor der Messung Kalibrationsmessungen von Proben unterschiedlicher, bekannter Konzentrationen aufgenommen werden. Anschließend lässt sich mit Hilfe des *Lambert-Beerschen* Gesetzes die Konzentration des Analyten berechnen. (Gleichung 4.13). Das Gesetz besagt, dass die Absorption proportional zur Konzentration des Analyten ist.^[164,165]

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d = \lg \frac{I_0}{I} \quad (4.13)$$

- A : Spektrales Absorptionsmaß
- ε : Absorptionskoeffizient
- c : Konzentration des absorbierenden Stoffs
- d : Schichtdicke des durchstrahlten Mediums
- I_0 : Lichtintensität ohne Analyt
- I : Lichtintensität mit Analyt

Verwendete Geräte und Spezifikationen

AAS-Messungen wurden im Labor für Mikroanalytik der Fakultät für Chemie an der Universität Duisburg-Essen nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 mit einem Thermo Electron MSeries Spektrometer mit Graphitrohr durchgeführt. Die Analyten wurden vor den Messungen in 10 mL Reinstwasser dispergiert und mit Königswasser aufgeschlossen. Sämtliche Bestimmungen wurden mindestens dreifach durchgeführt.

4.3 Massenspektrometrie

Theoretischer Hintergrund

Dank der Massenspektrometrie ist es möglich, die genaue Molmasse von Verbindungen zu bestimmen. Ebenfalls können durch die Fragmentierung eines Moleküls Rückschlüsse auf seine Zusammensetzung und Struktur gezogen werden.

Die Messung lässt sich in vier Schritte unterteilen. Als erstes wird die Probe in das Gerät überführt, in dem ein Hochvakuum herrscht, um Zusammenstöße der geladenen Ionen mit Luftmolekülen zu unterbinden. Dem vorangestellt ist meist eine chromatographische Säule, durch die die Bestandteile der Probe aufgetrennt werden. Dies kann entweder im flüssigen Zustand (LC - engl.: *liquid chromatography*) oder im gasförmig Zustand erfolgen (GC - engl.: *gas chromatography*) erfolgen. Die Fraktionen der Probe werden anschließend ionisiert. Dazu gibt es je nach Probe verschiedene Möglichkeiten wie Elektronenstoß-Ionisation (EI), Elektronensprüh-Ionisation (ESI) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI - engl.: *matrix-assisted laser desorption/ionization*). Im dritten Schritt erfolgt die Trennung der Ionen nach der Masse durch ein elektrisches Feld. Abschließend werden die detektierten Signale verarbeitet und ein Massenspektrum erstellt, welches digital ausgewertet werden kann.^[164–166]

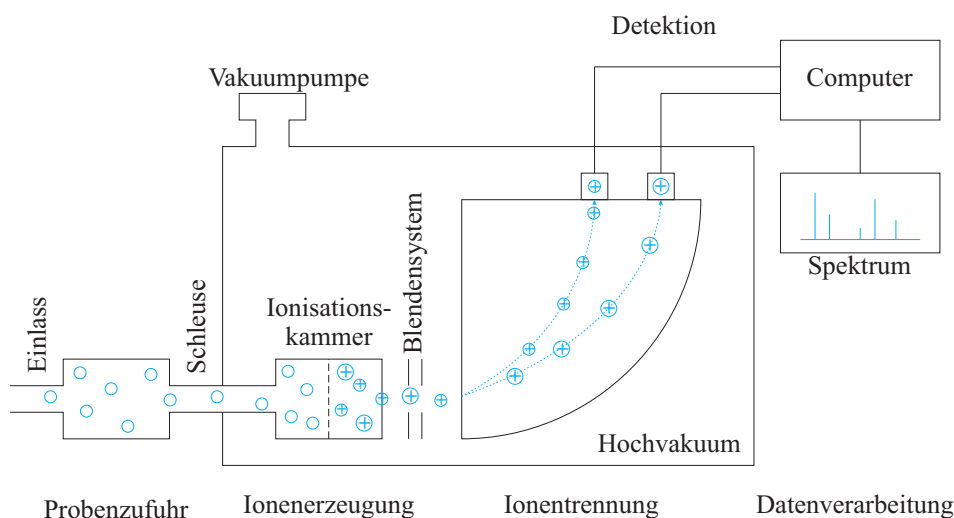


Abb. 4.9: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers.^[166]

Verwendete Geräte und Spezifikationen

4.4 Infrarot-Spektroskopie

Theoretischer Hintergrund

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie ist eine Identifizierung von funktionellen Gruppen organischer Moleküle möglich. Hierbei handelt es sich um eine absorptionsspektroskopische Methode, bei der die Moleküle der Probe mit infrarotem Licht bestrahlt werden. Diese ändern nach der Absorption der Strahlung ihre Schwingungszustände. Molekülschwingungen können mit dem klassischen Hantelmodell beschrieben werden, in dem zwei Atome oder Molekülfragmente mit den jeweiligen Massen m_1 und m_2 durch eine Feder miteinander verbunden sind (Abbildung 4.10). Aufgrund der Anregung von Schwingungen werden die beiden Atome aus ihrer Gleichgewichtslage r_0 ausgelenkt.

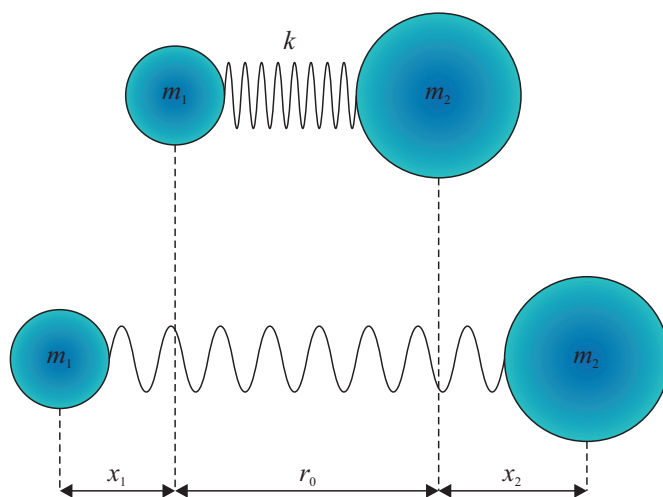


Abb. 4.10: Hantelmodell eines zweiatomigen Moleküls im Gleichgewichtszustand r_0 und im ausgelenkten Zustand.

Nach dem *Hook'schen* Gesetz wirkt dieser Auslenkung eine Rückstellkraft F entgegen, was zu einer Schwingung der Atome um die Gleichgewichtslage führt (Gleichung 4.14). Die Kraftkonstante k stellt ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen den beiden schwingenden Atomen dar.

$$F = -k \cdot \Delta r \quad (4.14)$$

F : Rücktreibende Kraft

k : Kraftkonstante

Δr : Auslenkung

Um Molekülschwingungen anregen zu können, muss sich das Dipolmoment des Moleküls durch die Wechselwirkung mit der infraroten Strahlung ändern. Nur dann besitzen Moleküle oder Verbindungen infrarotaktive Schwingungen und können mittels IR-Spektroskopie untersucht werden. Bei Raumtemperatur sind nahezu ausschließlich die

Schwingungsgrundzustände besetzt, was dazu führt, dass durch die Absorption des infraroten Lichts energetisch höherer Schwingungszuständen angeregt werden. Diese sind durch $3N - 6$ (bei linearen Molekülen $3N - 5$) Schwingungsfreiheitsgrade definiert, wobei N für die Zahl der Atome im Molekül steht. Völlig unabhängig voneinander anregbare Schwingungen, die von allen anderen Schwingungen des Moleküls entkoppelt sind, bezeichnet man als Normalschwingungen. Als Einheit zur Beschreibung von IR-Spektren hat sich die Wellenzahl durchgesetzt, die in cm^{-1} angegeben wird. Sie hat den Vorteil, dass sie direkt proportional zur Frequenz und damit auch zu Energie der verwendeten Strahlung ist. Mathematisch ergibt sich die Wellenzahl aus der folgenden Gleichung 4.15, wobei die Wellenlänge in cm angegeben wird. Es ist also ein Maß dafür, wie viele Sinuswellen auf 1 cm kommen. In einem IR-Spektrum liegen die Werte der Wellenzahlen typischerweise zwischen 400 und 4000 cm^{-1} , was einer Wellenlänge von $2,5 - 25 \mu\text{m}$ entspricht.^[164–167]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (4.15)$$

$\tilde{\nu}$: Wellenzahl

Die wichtigsten Schwingungsarten für die Charakterisierung eines Moleküls durch Infrarotspektroskopie sind die Valenz- und Deformationsschwingungen. In einem Infrarot-Spektrum findet man bei Wellenzahlen über 1000 cm^{-1} charakteristische Banden für bestimmte funktionelle Gruppen. Im Wellenzahl-Bereich unter 1000 cm^{-1} , dem sogenannten Fingerabdruck-Bereich, zeigen sich dagegen für das Molekül charakteristische Schwingungen des gesamten Molekülgerüsts.

Das *Fourier*-Transformations-IR-Spektrometer (FT-IR) stellt die gängigste Methode zur Aufnahme von IR-Spektren dar. Im Gerät wird die Infrarot-Strahlung durch thermische Anregung eines *Nernst*-Stifts erzeugt und durch ein *Michelson*-Interferometer auf die Probe gelenkt. Im *Michelson*-Interferometer wird die IR-Strahlung durch einen Strahlteiler geleitet. Darauf trifft die Strahlung auf der einen Seite auf einen arretierten und auf der anderen Seite auf einen zweiten, über einen Mikrometerschlitten beweglichen Spiegel. Nach der Reflexion der Strahlung an den Spiegeln wird 50 % der gesamten Strahlung über den halbtransparenten Spiegel durch die Probe geleitet. Hinter der Probe befindet sich dann der Detektor, der die Intensität der interferierenden Strahlung in Abhängigkeit vom Spiegelvorschub des beweglichen Spiegels misst. Die so erhaltenen Interferogramme, welche die Absorption der Probe in Abhängigkeit von Wellenlänge und Intensität enthalten, werden anschließend durch eine *Fourier*-Transformation in Transmissions- oder Absorptionsspektren umgerechnet.

Bei der abgeschwächten Totalreflexion-Spektroskopie (ATR - engl.: *attenuated total reflection*) handelt es sich um eine spezielle Form der IR-Spektroskopie. Der Analyt weist hier typischerweise eine starke Absorption auf und kann sowohl als Feststoff als auch in Lösung untersucht werden. Die Probe kommt dazu auf einen Kristall aus optisch sehr dichtem, für

IR-Strahlung durchlässigem Material. Dazu eignet sich beispielsweise Diamant, IRTRAN-4 (ZnSe) oder KRS-5 (TlBrI) und wird mit einem Stempel fest auf die Oberfläche des ATR-Kristalls gepresst. Der ATR-Kristall besitzt einen sehr viel größeren Brechungsindex n_1 als die Probe n_2 . Dadurch kann durch Einstrahlen der infraroten Strahlung in einem bestimmten Winkel auf die Probe die Strahlung zu einem Bruchteil der Wellenlänge (0,5–5 μm) in die Probe eindringen und wird unter innerer Totalreflexion zurückgeworfen. Die abgeschwächte Totalreflexion entsteht durch die Wechselwirkungen der einfallenden Strahlung mit der Probe. Durch frequenzabhängige Absorptionen wird die Intensität der total reflektierten Strahlung verringert. Aufgrund der geringen Eindringtiefe sind die Banden im Bereich höherer Wellenzahlen in ATR-Spektren von wesentlich geringerer Intensität als im Transmissions-IR-Spektren. Dagegen führt dieser Effekt gleichzeitig zu einer sehr hohen Oberflächensensitivität der ATR-Spektroskopie.^[164–167]

Verwendete Geräte und Spezifikationen

FT-IR Spektren wurden mit einem Bruker Alpha-Platinum FTIR mit Probenaufnehmer für abgeschwächte Totalreflexionsmessungen (ATR) aufgezeichnet. Die Probe wurde mit 24 Scans zwischen 4000 und 400 cm^{-1} vermessen.

4.5 UV/vis-Spektroskopie

Theoretischer Hintergrund

Bei der UV/vis-Spektroskopie handelt es sich um eine absorptionsspektroskopische Methode, bei der die zu analysierende Probe mit Licht bestrahlt wird, welches aus dem ultravioletten (UV = 200–400 nm) und dem sichtbaren (vis = 400–800 nm) Wellenlängenbereich stammt. Gemessen wird hierbei die Absorption von Substanzen in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge. Dadurch können Informationen über elektronische Eigenschaften und funktionelle Gruppen erhalten werden. Der Analyt wird typischerweise in einer Küvette aus Quarzglas in den Strahlengang gebracht. Quarz ist für die entsprechenden Wellenlängen durchlässig und daher als Material geeignet. Eine Deuterium- oder Xenonlampe dient als Lichtquelle, deren Strahlen zunächst durch einen Monochromator geleitet werden und anschließend über einen Sektorspiegel abwechselnd durch die Probe und eine Referenz-Küvette gehen. In der Referenz-Küvette befindet sich das reine Lösungsmittel, in dem auch die Probe gelöst ist. Am Detektor werden die beiden Strahlengänge vereint und die Intensitäten der beiden Signale aufgezeichnet, wodurch die Absorption der Probe bestimmt wird. Mit Hilfe des Monochromators lässt sich die Wellenlänge kontinuierlich regeln.^[164–167]

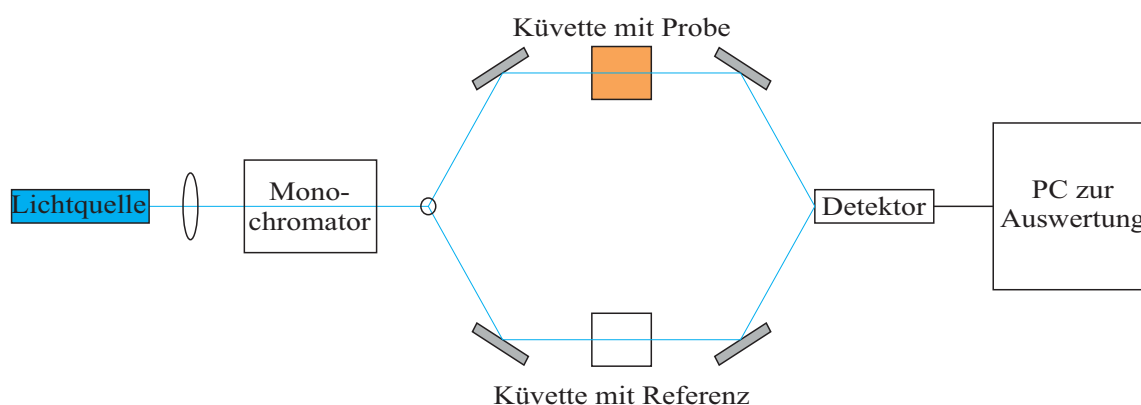


Abb. 4.11: Schematischer Aufbau eines UV/vis-Spektrometers.^[166]

Organische Moleküle absorbieren die Strahlung dann, wenn die eingestrahlte Wellenlänge der Energie eines elektronischen Übergangs entspricht. Die elektronischen Übergänge finden zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital bestimmter funktioneller Gruppen des Moleküls statt ($\pi \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \pi^*$). Unter Standardbedingungen befindet sich das Molekül im elektronischen und im Schwingungsgrundzustand. Die Übergänge können sowohl in einen Schwingungsgrundzustand als auch in einen angeregten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands erfolgen. Daher zeigen Absorptionsspektren keine schmalen Absorptionslinien für diskrete Übergänge bzw. Wellenlängen, sondern besitzen breite Absorptionsbanden, deren Intensitätsverteilung gemäß dem *Franck-Condon*-Prinzip gegeben ist. Die Absorption der Strahlung ist nach dem *Lambert-Beer*-Gesetz (Gleichung 4.13) direkt proportional

zur Konzentration des Analyten. Dadurch ist es möglich, nach einer Kalibrationsmessung, absolute Konzentrationen zu bestimmen.^[164–167]

Bestimmte Arten von Nanopartikeln weisen eine Oberflächenplasmonenresonanz auf und lassen sich dadurch ebenfalls mittels UV/vis-Spektroskopie untersuchen. Bei diesem Phänomen werden durch die Absorption von elektromagnetischen Wellen die Oberflächenplasmonen angeregt. Die Lage des Maximums und die Form der Absorptionsbande geben Hinweise auf die Morphologie, die Partikelgröße, die Dispersität und bestimmte Oberflächenvorgänge der Probe.

Verwendete Geräte und Spezifikationen

Die UV/vis-Messungen wurden mit einem Varian Cary 300 UV/vis-Bio-Spektrometer durchgeführt. Die verdünnte Probe wurde dazu in Suprasil-Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit 1 cm Schichtdicke und 3,5 mL Volumen gefüllt.

4.6 Fluoreszenzspektroskopie

Theoretischer Hintergrund

Die Fluoreszenzspektroskopie ist wie die UV/vis-Spektroskopie eine absorptionspektroskopische Methode. Auch hierbei werden die Analyten mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt. Die Wellenlänge liegt typischerweise zwischen 200 und 1000 nm. Im Gegensatz zur UV/vis-Spektroskopie wird bei dieser Methode die nach der Absorption auftretende Emission der Probe aufgezeichnet. Der Analyt wird in eine Quarz-Küvette gefüllt und anschließend in den Strahlengang gebracht. Das benötigte Licht wird beispielsweise mit einer Xenon-Blitzlampe erzeugt. Mit Hilfe eines Monochromators (Anregungsmonochromator) wird die Anregungswellenlänge herausgefiltert. Danach durchläuft das Licht zur Eliminierung von Streulicht, mehrere optische Gitter bevor es auf die Probe einstrahlt. Die Fluoreszenz der Probe wird anschließend im Winkel von 90° detektiert. Hierzu ist in rechtwinkliger Anordnung zum einfallenden Lichtstrahl ein Photovervielfacher hinter einem weiteren Monochromator (Emissionsmonochromator) aufgebaut. Diese Anordnung ist notwendig, da bei Messungen der Emission in Transmission das Licht der Anregungsstrahlung die Strahlung der Emission überlagern würde. Auch das emittierte Licht durchläuft einen Monochromator, um die zu detektierende Emissionswellenlänge gezielt wählen und messen zu können. Ein schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers ist nachfolgend in Abbildung 4.12 gezeigt.^[164,165,168]

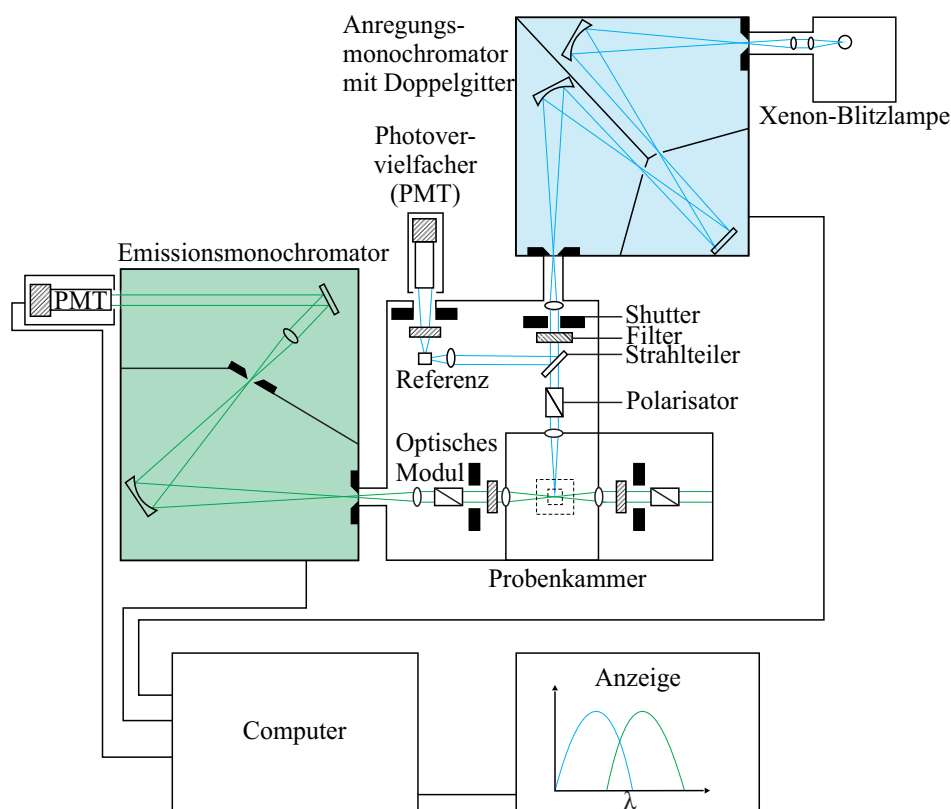


Abb. 4.12: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.^[168]

Die möglichen elektronischen Übergänge werden mit Hilfe eines *Jablonski*-Termschemas dargestellt. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 4.13 zu sehen.

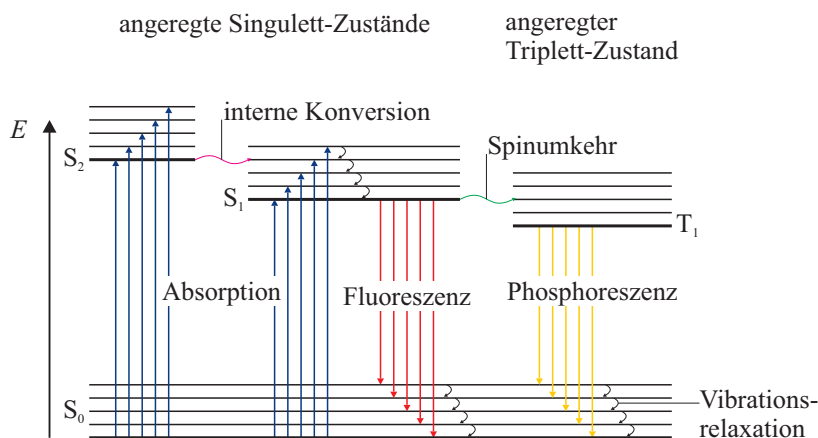


Abb. 4.13: *Jablonski*-Termschema zur Darstellung elektronischer Übergänge.

Die Anregung eines Elektrons aus dem elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 und den dazugehörigen Vibrationszuständen erfolgt in Übereinstimmung mit dem *Franck-Condon*-Prinzip innerhalb von etwa 10^{-15} s. Dabei kann eine Anregung zum einen in einen der angeregten Singulett-Zustände S_1 , S_2 , etc. erfolgen. Wenn das angeregte Elektron dagegen einer Spinumkehr unterliegt, so erfolgt die Anregung in einen angeregten Triplett-Zustand T_1 , T_2 , etc. Nachdem ein Molekül oder Partikel elektronisch angeregt wurde, kann es zu drei unterschiedlichen Relaxationsvorgängen kommen. Das Molekül kann die absorbierte Energie ohne Emission von Strahlung abgeben. Dabei wird die überschüssige Energie über Vibrationen und Schwingungen abgebaut. Beispielsweise können Elektronen vom vibronischen Grundzustand S_2 in einen angeregten Zustand von S_1 übergehen. Dies ist möglich, wenn diese Energieniveaus relativ nah beieinander liegen. Dieser Prozess wird als interne Konversion bezeichnet. Die zweite Möglichkeit der Relaxation ist die Fluoreszenz, bei der die Emission von Photonen unter Rückkehr der Elektronen aus den angeregten Zuständen in den Grundzustand geschieht. Dieser Vorgang hat eine durchschnittliche Lebensdauer von mehreren Nanosekunden. Die Anregung aus S_0 erfolgt in der Regel in angeregte Vibrationsniveaus der Zustände S_1 , S_2 , etc. In diesem Zustand relaxieren die Moleküle über Vibrationen innerhalb von 10^{-12} s in den vibronischen Grundzustand von beispielsweise S_1 . Die darauf folgende, strahlende Relaxation nach S_0 kann ihrerseits in unterschiedliche vibronische Niveaus von S_0 erfolgen. Diese Tatsache und die interne Konversion sind die Ursache dafür, dass die bei der Fluoreszenz emittierte Strahlung eine geringere Energie bzw. eine größere Wellenlänge besitzt als die ursprünglich absorbierte Strahlung. Die Differenz zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge wird als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet. Auch sind sie der Grund dafür, dass in einem Fluoreszenzspektrum breite Banden auftreten und keine scharfen Peaks, wie es auch bei der UV/vis-Spektroskopie der Fall ist. Als dritte Möglichkeit der Relaxation gibt es die Emission unter spinverbotener Rückkehr aus den angeregten Triplett-Zuständen in den Singulett-Grundzustand.

Dieser Prozess wird Phosphoreszenz genannt und erfolgt aufgrund des Spinverbotes nur sehr langsam, weswegen die Phosphoreszenz in der Regel schwächere Intensitäten aufweist als die Fluoreszenz. Die durchschnittliche Lebensdauer für diesen Vorgang beträgt dagegen einige Millisekunden bis hin zu mehreren Minuten.^[164,165,168]

Verwendete Geräte und Spezifikationen

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Agilent Cary Eclipse Spektrophotometer aufgenommen. Als Küvette wurde eine Suprasil-Quarzglasküvette der Firma Hellma mit 1 cm Schichtdicke und 3,5 mL Volumen verwendet.

4.7 Differentielle Zentrifugalsedimentation

Theoretischer Hintergrund

Die Differentielle Zentrifugalsedimentation (DCS - engl.: *differential centrifugal sedimentation*) ist eine hochauflösende Methode zur Bestimmung des Durchmessers von Partikeln im Mikro- oder Nanometerbereich.

Die hohle Scheibe wird, während sie mit definierter, konstanter Geschwindigkeit rotiert, mit einem Dichtegradienten beschickt, was eine Erhöhung der Auflösung bewirkt. Dieser Gradient besteht aus wässrigen Zucker-Lösungen, die in unterschiedlichen Konzentrationen mit jeweils gleichen Mengen injiziert werden. Vor der Messung muss eine Standard-Probe mit bekannter Größe, Dichte und schmaler Größenverteilung gemessen werden. Dadurch kann die Sedimentationsgeschwindigkeit auf den Partikeldurchmesser kalibriert werden. Dies muss vor jeder Messung einzeln geschehen, um den Verschleiß des Gradienten zu berücksichtigen. Die in die Mitte der rotierenden Scheibe injizierten Partikel sedimentieren in Richtung des äußeren Scheibenrandes, wo sie von einem Laser durch Absorption des Lichtes detektiert werden. Hierbei werden zuerst große Partikel gemessen, da diese durch die Gravitationskräfte schneller sedimentieren als kleine Partikel.^[169]

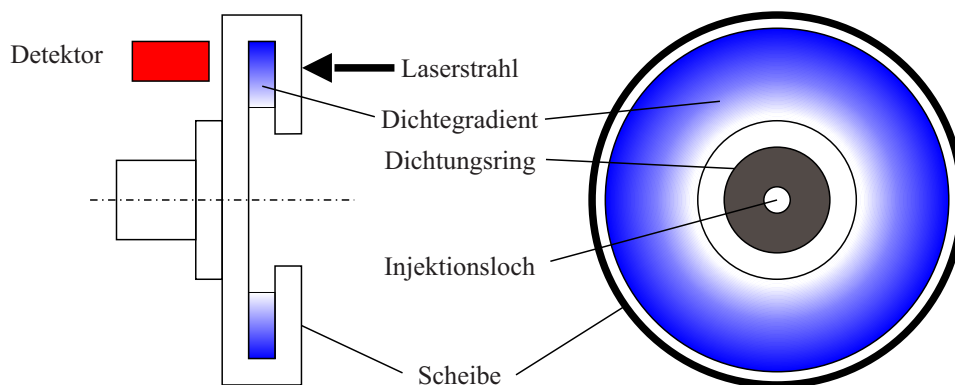


Abb. 4.14: Schematischer Aufbau einer Scheibenzentrifuge in seitlicher Ansicht.

Das Messprinzip beruht auf dem *Stokesschen* Gesetz, mit dessen Hilfe man eine unbekannte Partikelgrößenverteilung in einem definierten Zentrifugalfeld bestimmen kann. Hierfür wird die Sedimentationsgeschwindigkeit der Nanopartikel in einem flüssigen Medium gemessen, deren Dichte und Viskosität für die Rechnung benötigt werden. In der Regel handelt es sich dabei um destilliertes Wasser. Um die sich ändernden g -Kräfte in Abhängigkeit zum Rotationsmittelpunkt zu bestimmen, muss die *Stokessche* Gleichung an den Zentrifugationsvorgang angepasst werden. Die resultierende Gleichung zur Berechnung der Partikelgröße ist nachfolgend angegeben.

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot \ln \frac{R_f}{R_0}}{(\rho_p - \rho_f) \cdot \omega^2 \cdot t}} \quad (4.16)$$

- d : Partikeldurchmesser
 R_f : Äußerer Radius der Rotation
 R_0 : Innerer Radius der Rotation
 ρ_p : Dichte des Partikels
 ρ_f : Dichte des Dispersionsmediums
 ω : Winkelgeschwindigkeit
 t : Sedimentationszeit von R_0 nach R_f

Wie aus der Gleichung hervorgeht, benötigt man für die Bestimmung der Partikelgröße die Dichte der Partikel. Diese wird gleich der des makroskopischen Materials gesetzt. Dadurch kommt es zu Verfälschungen der Messergebnisse, denn große Liganden wie etwa voluminöse Polymere oder die Hydrathülle reduzieren die effektive Dichte des einzelnen Nanopartikels. Unter diesen Umständen ist die gemessene Partikelgröße in der Regel kleiner als es der Partikel eigentlich ist. Dieser Effekt überkompensiert auch die Tatsache, dass hier der hydrodynamische Durchmesser gemessen wird.^[169]

Verwendete Geräte und Spezifikationen

Messungen mit der DCS wurden mit einer DC 24 000 Scheibenzentrifuge von CPS Instruments bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 24 000 U min⁻¹ durchgeführt. Der Laser zur Detektion der Partikel arbeitet mit einer Wellenlänge von 470 nm. Als Dichtegradient wurden zwei Saccharose-Lösungen (8 Gew% und 24 Gew%) verwendet. Zur Stabilisierung wurde der eingebrachte Gradient mit Dodekan überschichtet, um das Verdunsten des Wassers zu unterdrücken. Die Kalibration vor jeder Messung erfolgte mit einem Standard aus Poly(vinylchlorid)latex in Wasser (CPS Instruments), der eine Partikelgröße von 483 nm besitzt. Das Probenvolumen betrug in jeder Messung 100 µL.

4.8 Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential

Theoretischer Hintergrund

Mit der dynamischen Lichtstreuung (DLS) lässt sich der hydrodynamische Durchmesser dispergierter Partikel im Bereich von Nano- bis Mikrometer bestimmen. Die Methode beruht auf der Analyse des Streulichts eines Lasers, der auf die Probe eingestrahlt wird. Beim Auftreffen des Laserstrahls auf die dispergierten Partikel tritt *Rayleigh*-Streuung auf. Auf Grund der *Brownschen* Molekularbewegung der Partikel ändern sich sowohl die Wellenlänge als auch die Intensität des gestreuten Laserlichts mit der Zeit. Diese Fluktuationen im Streulichtmuster sind abhängig von der Partikelgröße und werden im Millisekunden-Takt gemessen, woraus dann die Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel im fluiden Medium bestimmt werden kann. Über die *Stokes-Einstein*-Beziehung (Gleichung 4.12) kann daraus anschließend die Größe der Partikel errechnet werden.^[66]

Mit Hilfe des zugehörigen Computerprogramms wird die Fluktuation über eine Autokorrelationsfunktion ausgewertet und mittels einer Kumulantenmethode in den durchschnittlichen hydrodynamischen Durchmesser der Partikel und die Breite der Größenverteilung (Polydispersitätsindex, PDI) umgerechnet. Der PDI gibt den Fehler des z -Average an, und es wird von einem monodispersen System gesprochen, wenn der PDI-Wert eines Systems $\leq 0,3$ ist.^[37] Die Software errechnet weiterhin über verschiedene Algorithmen (NNLS - *non-negative least squares* oder CONTIN) die Intensitätsverteilung, die Volumenverteilung und die statistische Größenverteilung der Partikel.^[170] Da für die Messung die Annahme getroffen wird, dass es an den Partikeln zu *Rayleigh*-Streuung kommt, ist die Streulichtintensität I vom Partikeldurchmesser zur sechsten Potenz abhängig, wie Gleichung 4.17 wieder gibt.

$$I = \frac{I_0}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \right)^4 \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^6 \quad (4.17)$$

- I : Lichtintensität nach dem Analyten
- I_0 : Lichtintensität vor dem Analyten
- R : Abstand zwischen Probe und Lichtquelle
- θ : Streulichtwinkel
- λ : Wellenlänge des Lasers
- n : Brechungsindex des Kolloids

Dadurch ergibt sich das Problem, dass die Intensität kleinerer Partikel in Anwesenheit weniger großer Partikel oder Agglomerate überdeckt wird und sich somit die Intensitätsverteilung sehr in Richtung der größeren Partikelradien verschiebt.^[66,171]

Um das Zetapotential eines geladenen Partikels zu bestimmen, wird die elektrophoretische Mobilität gemessen, d.h. seine Beweglichkeit in einer Dispersion relativ zum Di-

spersionsmedium. Dabei steht der Partikel unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Wechselfeldes, was durch das Anlegen einer Wechselspannung an die Elektroden der Messküvette erzeugt wird. Das hat zur Folge, dass sich die Partikel zu der Elektrode mit der entgegengesetzten Ladung bewegen. Hierbei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der induzierten Bewegung in Richtung der Elektroden und der entgegengesetzt wirkenden Viskosität der Dispersion ein. Mit Hilfe des Lasers, der auf die Küvette einstrahlt, wird das Streulicht detektiert, wodurch die Geschwindigkeit der Partikel gemessen werden kann. Das resultierende Streumuster besitzt eine Fluktuation der Lichtintensität, die proportional zur Geschwindigkeit der Partikelgeschwindigkeit ist. Vergleicht man nun die Intensität mit der Intensität eines Referenzstrahls, so lässt sich die elektrophoretische Mobilität bestimmen. Anschließend wird die *Henry*-Gleichung (Gleichung 4.18) das Zetapotential errechnet:

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa a)}{3 \cdot \eta} \quad (4.18)$$

- U_E : elektrophoretische Mobilität
- ε : Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmediums
- ζ : Zetapotential
- $f(\kappa a)$: *Henry*-Funktion

Die *Henry*-Funktion $f(\kappa a)$ enthält Informationen über den Partikelradius (a) und die Dicke der elektrischen Doppelschicht κ^{-1} , beziehungsweise die reziproke *Debye*-Länge κ . Im Rahmen der sogenannten *Smoluchowski*-Näherung kann die *Henry*-Funktion $f(\kappa a)$ auf 1,5 gesetzt werden, wenn die Messung in wässrigen Medien bei moderaten Elektrolytkonzentrationen von mehr als $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ gemessen wird. Wenn Partikel in Medien mit niedrigeren Dielektrizitätskonstanten als Wasser vorliegen, gilt die *Hückel*-Näherung, bei der die *Henry*-Funktion auf den Wert 1,0 festgelegt ist.^[171]

Verwendete Geräte und Spezifikationen

Die Analysen der DLS erfolgten mit einem Zetasizer Nano ZS ZEN 3600 (4 mW He-Ne Laser, 633 nm) der Firma Malvern. Nach dem Verdünnen der Probe wurde diese in eine Einweg-Zetaküvette aus Polystyrol bei 25 °C unter 173° Rückstreuung gemessen. Die Berechnungen der Anzahlverteilungen wurden mit der Software DTS-Nano 5.0 der Firma Malvern vorgenommen.

4.9 Transmissionselektronenmikroskopie

Theoretischer Hintergrund

Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie wird bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die zu untersuchende Probe mit Elektronen durchstrahlt. Der für die Mikroskopie verwendete Elektronenstrahl wird aus einer Glühkathode emittiert. Diese besteht entweder aus einem Wolfram-Haarnadelfilament oder einem LaB_6 -Emitter, der von einem *Wehnelt*-Zylinder umgeben ist. Eine weitere Möglichkeit ist eine Feldemissionskathode, bestehend aus einem Wolfram-Filament, welches von einer Extraktorelektrode umgeben ist, die an das positive Potential angeschlossen ist. Aufgrund der Temperaturen von bis zu 2700 K und dem Ultrahochvakuum ist Wolfram als sehr hoch schmelzendes Metall, welches dazu einen sehr geringen Dampfdruck hat, das ideale Material. Ein elektrisches Feld beschleunigt die emittierten Elektronen im Ultrahochvakuum parallel zur optischen Achse. Dieses Feld wird durch Anlegen einer Hochspannung von typischerweise 100–300 kV erzeugt. Einzelne moderne Geräte arbeiten sogar mit Spannungen von bis zu 3 MV. Unterhalb der Kathode sitzt die Anode in Form einer Metallplatte mit einem kleinen Loch. Die emittierten Elektronen werden zu 99 % von der Anode absorbiert und nur 1 % der Elektronen bewegt sich aus der Elektronenkanone auf eine Probe. Ein System aus elektromagnetischen Kondensorlinsen fokussiert den Strahl auf die Probenoberfläche. Die einfallenden Elektronen werden an der Probe gestreut, und mit Hilfe von Objektiven und Blenden wird ein Zwischenbild des Beugungskontrastes der elastisch gestreuten Elektronen eingefangen. Dieses Bild wird auf einem fluoreszenten Schirm oder photographischen Film abgelichtet.

Bei moderneren Geräten wird das Bild durch eine CCD-Kamera an einen Computer gesendet und kann dort digital bearbeitet werden. Damit eine Transmission der Elektronen durch die Probe möglich ist, muss die Dicke der aufgetragenen Probe im Bereich von Nano- bis wenigen Mikrometern liegen. Um Bilder mit hoher Auflösung zu erhalten, werden die Proben auf ein Kupfernetz aufgetragen, welches mit Kohlenstoff beschichtet ist. Ebenfalls kann die Probe in ein Kunstharz eingebettet werden, um anschließend Mikrotomschnitte anzufertigen.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) stellt eine besondere Abbildungsvariante dar. Bei ihr entstehen die Abbildungen durch Interferenzen zwischen den Elektronenwellen des Primärstrahls und den transmittierten Austrittselektronenwellen, da diese beim Auftreffen auf das Probenmaterial eine Phasenänderung erfahren. Mit Hilfe der hieraus erhaltenen Informationen werden sogenannte Phasenkontrastbilder generiert. Allerdings verursachen auch die optischen Linsen des Mikroskops eine Phasenverschiebungen bzw. sphärische und chromatische Aberration. Aus diesem Grund muss eine so genannte Aberrationskorrektur vorgenommen werden, damit man ein aussagekräftiges Bild erhalten kann. Eine zweite gesonderte Form des TEM ist das

Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM - engl.: *scanning-transmission electron microscope*). Bei dieser Methode wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt der zu untersuchenden Probe fokussiert und anschließend wird die Probe zeilenweise abgerastert. Dadurch sind weitere Analysemethoden, wie beispielsweise energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX - engl.: *energy dispersive x-ray spectroscopy*) oder Weitwinkel-Dunkelfeld-Messungen (HAADF - engl.: *high-angle annual dark field*) möglich.^[172]

Verwendete Geräte und Spezifikationen

Die hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem FEI Titan Transmissionselektronenmikroskop bei 300 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Die Bilder wurden mittels Aberrationskorrektur korrigiert. Die Partikel wurden auf einen ultra-dünnen Kohlenstoff-Film auf einem Kupfer-Gitter der Firma Ted Pella Inc. aufgetragen. Alle HR-TEM-Aufnahmen wurden von *Dr. Katerya Loza* (Universität Duisburg-Essen) am *Ernst-Ruska-Zentrum* in Jülich durchgeführt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien

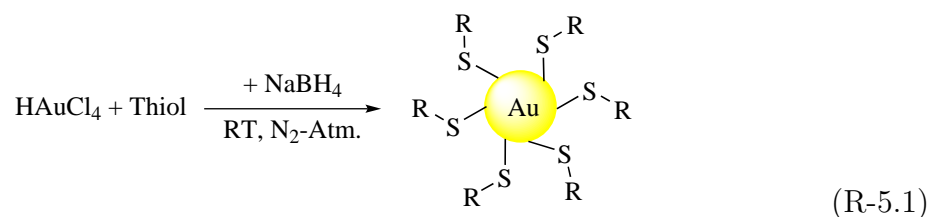
Tab. 5.1: Verwendete Chemikalien mit Reinheit und Hersteller.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Natriumborhydrid	99,99 %	Sigma Aldrich
Mercaptoethansäure	>99 %	Sigma Aldrich
3-Mercaptopropansäure	>99 %	Sigma Aldrich
6-Mercaptohexansäure	90 %	Sigma Aldrich
11-Mercaptoundekansäure	95 %	Sigma Aldrich
<i>ortho</i> -Mercaptobenzoessäure	97 %	Sigma Aldrich
<i>meta</i> -Mercaptobenzoessäure	95 %	Sigma Aldrich
<i>para</i> -Mercaptobenzoessäure	99 %	Sigma Aldrich
<i>para</i> -(Mercaptomethyl)-benzoessäure	98 %	Sigma Aldrich
2-Chlorethansäure	>99 %	Sigma Aldrich
1- ¹³ C-Chlorethansäure	99 %	Sigma Aldrich
2- ¹³ C-Chlorethansäure	99 %	Sigma Aldrich
Natriumthiosulfat-Pentahydrat	>98 %	Sigma Aldrich
Salzsäure 37 %	p.a.	Sigma Aldrich
Salpetersäure 65 %	p.a.	Sigma Aldrich
Diethylether	p.a.	Sigma Aldrich
Toluol	p.a.	Sigma Aldrich
Deuteriumoxid	99,9 %	Sigma Aldrich
Deuterosalzsäure (20 % in D ₂ O)	99 %	Merck
Ammoniak-d ₃ -Lösung (20 % in D ₂ O)	99 %	Merck
Ammoniak-d ₃ -Lösung (25 % in D ₂ O)	99,9 %	Sigma Aldrich

5.2 Synthesen

Sämtliche Synthesen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt um den Einfluss von Luft-Sauerstoff auszuschließen. Die anschließenden Aufreinigungsschritte erfolgten unter Luft-Atmosphäre. Die Tetrachloridogoldsäure wurde von früheren Mitarbeitern durch auflösen von elementarem Gold in Königswasser dargestellt. Diese Lösung hatte eine Konzentration von $0,061 \text{ mol L}^{-1}$. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

5.2.1 Darstellung ultrakleiner Gold-Nanopartikel



In einem 50 mL-Stickstoffkolben werden 20 mL entgastes Reinstwasser vorgelegt und mit $5 \mu\text{mol}$ Tetrachloridogoldsäure versetzt. Dann werden $100 \mu\text{L}$ einer Lösung des entsprechenden Thiols in Reinstwasser hinzugegeben und die Lösung anschließend für 10 min gerührt. Für die Reduktion werden $100 \mu\text{L}$ einer frisch angesetzten 10 mM Lösung aus Natriumborhydrid ($20 \mu\text{mol}$ in 2 mL) Eiswasser mittels Eppendorf-Pipette unter starkem Rühren schnell zugegeben und das Reaktionsgemisch noch weitere 10 min gerührt. Anschließend wird die Dispersion mit 1 M HCl angesäuert, wodurch die Partikel ausgefällt werden. Nach Zentrifugation (3500 U min^{-1} , 1250 g, 15 min) wird der Überstand abdekantiert und verworfen. Die Partikel werden mit Hilfe eines Vortex mit Reinstwasser redispergiert. Der Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Abschließend wird der Bodensatz in Reinstwasser aufgenommen, mit 1 M Ammoniak-Lösung versetzt und mit Hilfe eines Vortex oder Ultraschallbades redispergiert. Die Lagerung der Partikel erfolgte im Kühlschrank.

5.2.2 Synthese von ^{13}C -angereicherter Mercaptoethansäure



250 mg 1- ^{13}C -Chlorethansäure, 250 mg 2- ^{13}C -Chlorethansäure und 500 mg Chlorethansäure werden in 4,5 mL Wasser gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Danach werden 10 mmol Natriumthiosulfat-Pentahydrat in 3 mL Wasser hinzugegeben und die Lösung für eine Stunde refluxiert. Das Gemisch wird auf 60 °C abgekühlt, mit Schwefelsäure versetzt und für 12 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen extrahiert man fünfmal mit je 10 mL Diethylether. Die organischen Phasen werden vereint und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit einer Auswaage von 530 mg (54,4 %) erhalten.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Thiol-stabilisierte Gold-Nanopartikel

Die Darstellung der ultrakleinen Nanopartikel erfolgte über einen Reaktionsweg, der die Reduktion mit Natriumborhydrid in Gegenwart eines Thiols vorsieht. Diese Reaktion wurde im Arbeitskreis als Variation der *Brust*-Methode bereits etabliert.^[57,114] Dabei wurde anstelle eines zweiphasigen Systems aus Toluol und Wasser nur Reinstwasser als Lösungsmittel verwendet. Dies hatte den Vorteil, dass auf einen Phasentransferkatalysator verzichtet werden konnte, welcher nach der Reaktion nur schwer zu entfernen ist, da dieser auf der Oberfläche des Partikels ebenfalls absorbiert.

Die Synthesen der Nanopartikel wurden jeweils unter identischen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden die Konzentrationen der Edukte und die Temperatur konstant gehalten und lediglich der Ligand ausgetauscht. Für noch definiertere Reaktionsbedingungen wurde das Reaktionsgemisch vor der Zugabe des Thiols und des Natriumborhydrids entgast und mit Argon belüftet. Damit sollte der Luftsauerstoff aus dem Gemisch entfernt werden. Zur Stabilisierung der dargestellten Nanopartikel wurden insgesamt zehn verschiedene Liganden eingesetzt, deren Strukturen in Abbildung 6.1 dargestellt sind. Bei den Liganden handelte es sich um Mercaptocarbonsäuren und kleine Peptide. Bei den Mercaptocarbonsäuren wurden sowohl geradlinige aliphatische als auch aromatische Verbindungen verwendet. Die Anzahl der Kohlenstoff-Atome in den aliphatischen Liganden betrug zwei, drei, sechs und elf. Thiophenolderivate waren die Grundlage der aromatischen Liganden, die an unterschiedlichen Positionen (*ortho*, *meta* und *para*) eine Carboxyl-Gruppe trugen. Dazu kam die *para*-(Mercaptomethyl)-benzoesäure, die zwischen der Thiol-Gruppe und dem aromatischen Ring eine Methylen-Gruppe besaß. Die Peptide bestanden einmal aus zwei (Cys-Gly) und einmal aus sechs Aminosäuren (Cys-Gly-Gly-Arg-Gly-Asp).

Über den Schwefel der Thiol-Gruppe der Liganden sollte eine möglichst stabile Bindung an die Partikeloberfläche erzielt werden, da dieser sehr aurophil ist. Dagegen diente die Carboxyl-Gruppe der Stabilisierung der Partikel, da durch die Deprotonierung eine große Oberflächenladung generiert wurde, was zu einer starken elektrostatischen Abstoßung führte. Hierdurch waren die Partikel sehr gut vor Agglomeration geschützt. Im Laufe der Arbeit gelang es, ultrakleine Gold-Nanopartikel mit allen verwendeten Liganden zu synthetisieren. Neben der Partikelgröße und der Größenverteilung war die Beschaffenheit der organischen Hülle von Interesse. Diese wurde mit Hilfe verschiedener NMR-spektroskopischer Methoden untersucht, was bislang nur vereinzelt und oberflächlich geschah.^[102,110,123,173–176]

Die Ergebnisse der Partikel-Synthesen werden in den folgenden Abschnitten sortiert nach Liganden vorgestellt, wobei auf die Bestimmungen der Größenverteilung mit verschiedenen Methoden eingegangen wird, die NMR-Studien vorgestellt und die Bestimmung der Ausbeuten mit Hilfe von AAS-Messungen diskutiert werden. Die ¹H-NMR-Spektren

der Edukte wurden stets mit einem 300 MHz-Spektrometer aufgenommen, während die Spektren der Nanopartikel an einem NMR-Spektrometer mit 600 MHz gemessen wurden. Des Weiteren wurden die Spektren unter Wasserunterdrückung aufgezeichnet. In manchen Fällen wirkte dies nicht ideal, so dass im Bereich um 4,8 ppm mitunter eine Restintensität zu erkennen ist.

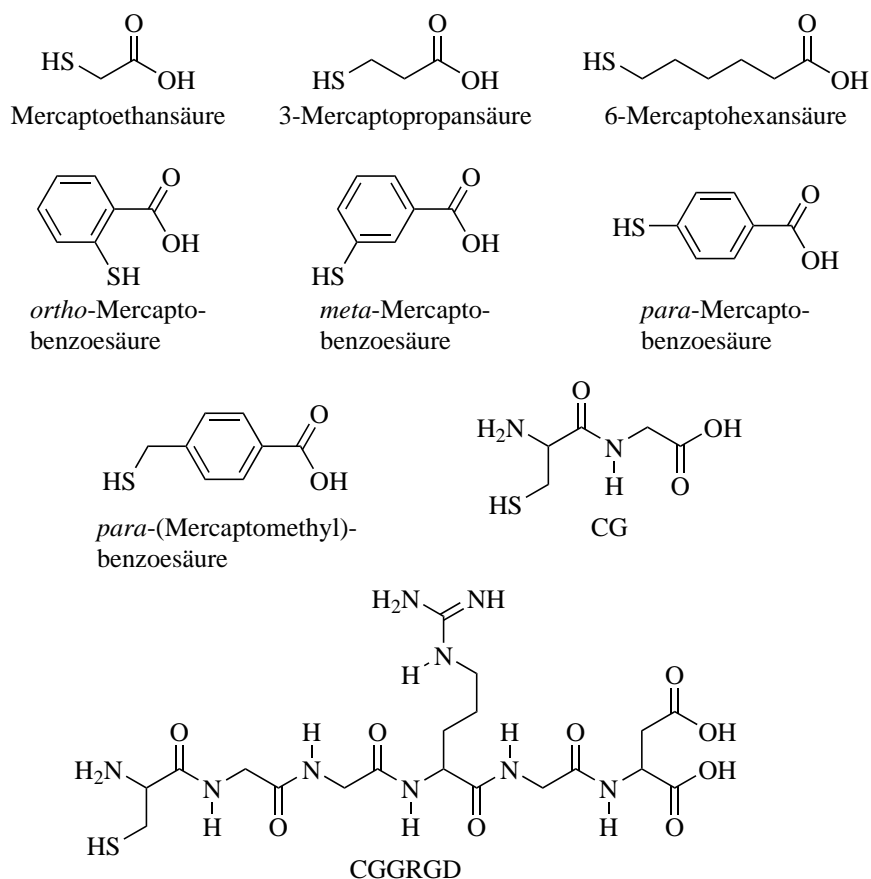


Abb. 6.1: Strukturen der verwendeten Liganden.

6.1.1 Gold-Nanopartikel mit Mercaptoethansäure

Der erste Ligand, die Mercaptoethansäure (MES), stellt das kleinste Thiol der Untersuchungen dar. Unter dem Namen Thioglykolsäure bzw. als Ammoniumsalz Ammoniumthioglykolat wird sie industriell in Friseurprodukten und Enthaarungsmitteln verwendet. Bei der Verarbeitungen von Dauerwellen greift sie in die Struktur der Proteine in Haaren ein, in dem sie Disulfidbrücken des Kreatins reduziert. Diese werden von den Cystein-Einheiten des Proteins ausgebildet. Nachdem die Haare in Form gebracht sind, werden die neuen Disulfidbrücken in den Haaren durch Oxidation gebildet.^[177] Über die Thiol-Funktion soll das Molekül an das Gold binden, während durch die Carboxyl-Gruppe eine elektrostatische Stabilisierung in das System gebracht werden kann.

Sie wurde eingesetzt, da durch die einfache Struktur lediglich ein Singulett von der Methylen-Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum detektiert wird und dadurch nach einer Koordination an die Gold-Nanopartikel ein einfaches und übersichtliches Spektrum zu erwarten ist. Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) der reinen Mercaptoethansäure ist in Abbildung 6.2 oben dargestellt und zeigt wie erwartet ein Singulett bei 3,20 ppm. Die Signale der Thiol- und der Carboxyl-Gruppe werden in Deuteriumoxid nicht detektiert, da diese Protonen mit dem Deuterium austauschen. Nach der Synthese, Aufreinigung über Zentrifugation und Trocknung im Vakuum wurde ein ganzer Ansatz der Nanopartikel in 500 μL einer 0,2 M Ammoniak- D_3 -Lösung in Deuteriumoxid gelöst. Dies war nötig, um eine ausreichend hohe Konzentration zu gewährleisten. Durch die hohe Konzentration in der Probe wies diese eine dunkel-braune Farbe auf. Durch das basische Milieu werden die Partikel durch Deprotonierung der Carboxyl-Gruppe stabilisiert, da sich eine negative Ladung auf der Oberfläche ausbildet. Von den fertigen Partikeln wurde anschließend zunächst mit einem 300 MHz-Spektrometer ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Aufgrund eines schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses wird auf eine Darstellung dieser Spektren verzichtet. Die Signale sind sehr breit und überlagern einander, weswegen kaum Informationen aus diesem Spektrum entnommen werden können. Um die Empfindlichkeit und die Auflösung zu erhöhen, wurde die Messung an einem 600 MHz-Spektrometer wiederholt. Dieses Spektrum ist in Abbildung 6.2 unten gezeigt. Entgegen der Erwartungen zeigt es eine Vielzahl von relativ breiten Signalen zwischen 3,3 und 4,2 ppm. Da es sich bei den Signalen offenbar um Singuletts handelt, liegen keine Kopplungen zwischen den Protonen vor.

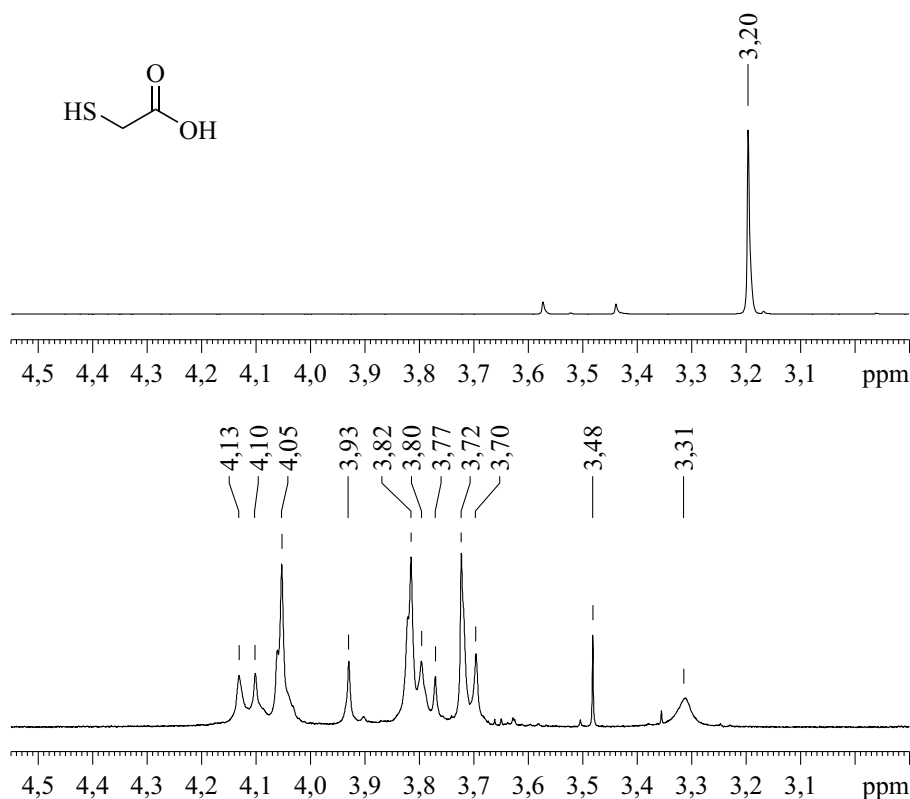


Abb. 6.2: ¹H-NMR-Spektren von freier MES (oben, 300 MHz) und MES, koordiniert an Gold-Nanopartikel (unten, 600 MHz).

Eine besonders auffällige Beobachtung in diesem Spektrum ist, dass wesentlich mehr Signale detektiert werden, als zu erwarten war. Dies lässt sich über verschiedene Wege erklären. Zunächst wären chemische Reaktionen denkbar, durch die der Ligand in andere Verbindungen überführt wird, in denen die Methylen-Gruppe unterschiedliche chemische Verschiebungen erfährt. Eine Übersicht über die möglichen Reaktionen zeigt Abbildung 6.3. Bei Mercaptocarbonsäuren (**1**) kann es beispielsweise zu Redox-Reaktionen oder einer Veresterung mit anderen Mercaptocarbonsäure-Molekülen kommen. Im Zuge einer Redoxreaktion könnte das Schwefel-Atom der Thiol-Gruppe zur Sulfensäure (**2**), Sulfinsäure (**3**) oder zur Sulfonsäure (**4**) oxidiert werden. In den letzteren beiden Oxidationsstufen liegt beim Schwefel jedoch kein freies Elektronenpaar mehr vor, um an die Nanopartikel zu koordinieren. Sulfensäure und Sulfinsäure gelten des Weiteren nur als Zwischenstufen, die unter normalen Bedingungen nicht isoliert werden können.^[178] Des Weiteren kann die Thiol-Gruppe zum Disulfid (**5**) oxidiert werden. Hierbei handelt es sich um eine typische Reaktion von Thiolen, die unter anderem während der Lagerung von Mercaptanen stattfindet, wenn dort Sauerstoff aus der Luft anwesend ist. Begünstigt wird diese Reaktion bei einem basischen pH-Wert im System. Diese Bedingungen liegen nach der Synthese vor, weshalb diese Reaktion auch zu beobachten ist und im ¹H-NMR-Spektrum das Signal für das entsprechende Disulfid bei einer Verschiebung von 3,48 ppm gefunden werden kann.^[179] All diese (teilweise theoretischen) Reaktionsprodukte haben durch den induktiven Effekt der Sauerstoff-Atome bzw. des zweiten Schwefel-Atoms im NMR-Spektrum

eine höhere chemische Verschiebung zur Folge. Diese Abhängigkeit ist in der folgenden Tabelle 6.1 anhand einiger einfacher Schwefel-Verbindungen gezeigt.^[180]

Tab. 6.1: Beispiele chemischer Verschiebungen der markierten Protonen in Schwefel-Verbindungen.^[180]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ / ppm
$\text{H}_3\text{C-SH}$	2,00
$\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$	2,12
$\text{H}_3\text{C-S-S-CH}_3$	2,30
$\text{H}_3\text{C-S(=O)-CH}_3$	2,62
$\text{H}_3\text{C-S(=O)}_2\text{-CH}_3$	2,84
$\text{H}_3\text{C-S(=O)}_2\text{-OH}$	3,09 ^a

Auf der anderen Seite ist eine Reduktion der Carboxyl-Gruppe zum Mercaptoaldehyd (**6**) oder zum Mercaptoalkohol (**7**) eher unwahrscheinlich. In beiden Fällen müssten Kopplungen zu dem Aldehyd-Proton bzw. der zweiten Methylengruppe im Alkohol zu sehen sein. Ebenso müssten auch die neuen Signale detektiert werden. Besonders bei Aldehyden zeigt sich eine charakteristische Verschiebung für das Proton am Carbonyl-Kohlenstoffatom im Bereich um 9–11 ppm.^[166] Diese wurden jedoch nicht beobachtet. Zur Sicherstellung wurde eine Probe des Liganden mit Ammoniak neutralisiert und mit Natriumborhydrid versetzt. Im Spektrum waren keine Änderungen zu erkennen. Das Redox-Potential von Natriumborhydrid ist nicht groß genug, um eine Carbonsäure zu reduzieren. Dafür wird in der organischen Chemie Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) verwendet.^[181] Eine Veresterung zweier Moleküle zu einem Thioester (**8**) ist der letzte denkbare Reaktionspfad. Sie finden zumeist unter sauren Bedingungen statt, welche während der Reaktion vorliegen. Jedoch sind solche Verbindungen nicht sonderlich stabil und so sollten diese unter den basischen Bedingungen der NMR-Probe relativ schnell wieder durch Verseifung gespalten werden. Auch solche Beobachtungen an Proben die mehrfach gemessen wurden, wurden nicht gemacht. Ordnet man das Signal bei 3,48 ppm dem Disulfid zu, so verbleiben neun Signale, die nicht genauer zugeordnet werden können.

^amit Inkrement-Rechnungen abgeschätzt

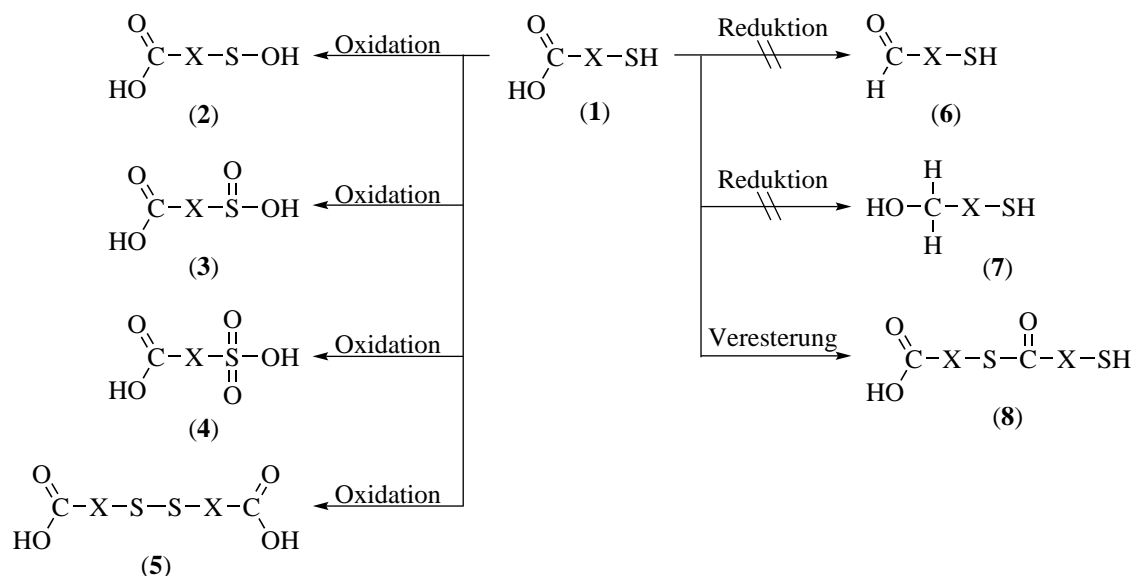


Abb. 6.3: Reaktionsmöglichkeiten einer Mercaptocarbonsäure.^[178,181]

Ein zweiter Erklärungsansatz der zusätzlichen Signale betrachtet unterschiedliche kristallographische Positionen auf dem Nanocluster. Als Beispiel sei hier auf die Klasse der metallischen oder metalloiden Cluster verwiesen. Wenn die kristallographische Anordnung eines Clusters hochsymmetrisch ist, so führt dies im NMR-Spektrum mitunter zu nur einem Satz von Signalen. Bei Verringerung der Symmetrie liegen für den gleichen Liganden an unterschiedlichen Koordinationsstellen abweichende chemische bzw. elektronische Umgebungen vor. Dies führt zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Dieser Effekt ist oftmals temperaturabhängig, da die Cluster und Liganden fluktuieren, sich also auf der Oberfläche bewegen können, wodurch nur ein gemitteltetes Signal für alle Liganden beobachtet wird. Verringert man die Temperatur während der Messung, werden die Positionen ausgefroren und es werden mehrere Signale erhalten. Mit Hilfe der Integrale können dann indirekt Rückschlüsse auf die Geometrie des Partikels oder Clusters gezogen werden.^[182]

Eine höhere chemische Verschiebung der neuen Signale wurde auch in anderen Arbeiten über Gold-Nanopartikel und Gold-Komplexe bereits beobachtet.^[102,110,123,173–176] Die größere chemische Verschiebung bedeutet eine Entschirmung der Protonen auf der Partikeloberfläche. Eine weitere mögliche Begründung dafür liefert die sogenannte *Knight*-Verschiebung. Dahinter verbirgt sich die Verschiebung der Resonanzfrequenz aufgrund des metallischen Charakters der Partikel. Die ursprüngliche Beobachtung bezog sich auf makroskopische Metalle im Festkörper-NMR. Im resultierenden Spektrum wurde eine signifikant größere Resonanzfrequenz als in entsprechenden Komplexen oder Salzen des Metalls gefunden. NMR-Experimente an kolloidalen Dispersionen von Metallen zeigten, dass auch diese eine Änderung der Resonanzfrequenz erfahren. Diese Änderung ist jedoch abhängig von der Partikelgröße, da der metallische Charakter von der Zahl der Atome abhängig ist. Darauf folgende Untersuchungen an solchen Dispersionen lieferten weitere Ergebnisse. So wird nicht nur die Frequenz des Metalls verschoben, sondern auch die

von adsorbierten Molekülen. Nach der Absorption von Kohlenmonoxid auf Palladium-Nanopartikeln (7,0 nm) wurde einer der höchsten Werte für eine chemische Verschiebung für ^{13}C -Kohlenstoff detektiert. Dieser betrug ca. 800 ppm und war somit mehr als viermal größer als für freies Kohlenmonoxid (185 ppm). Die Resonanzlinie des gebundenen Kohlenmonoxids war stark verbreitert, weswegen sie zunächst nicht detektiert werden konnte. Nur durch eine indirekte Methode war eine Detektion möglich. Dafür wurde der Frequenzbereich zwischen 2000 und 200 ppm in Inkremente eingeteilt und während der Messung wurde so gepulst, dass Signale dort gesättigt wurden. Durch den Austausch des gebundenen Liganden mit freiem CO kam es bei der richtigen Position zu einer Abnahme des Signals des freien Kohlenmonoxids. Bei einer Verkleinerung der Palladium-Partikel auf 2,3 nm lag die chemische Verschiebung nur noch bei ca. 700 ppm. Bei einem Partikeldurchmesser von 1,0 und 1,8 nm waren dagegen keine signifikanten Verschiebungen mehr zu beobachten.^[183] Hinzu kommt, dass die *Knight*-Verschiebung von der Richtung im Kristall abhängig ist. Damit spielt es in solchen Systemen eine Rolle, an welcher Stelle der Ligand an die Oberfläche koordiniert ist.

Eine Übertragung dieser Effekte auf die Gold-Nanopartikel liefert eine gute Erklärung für die unterschiedlichen Signale. Gold besitzt eine *Knight*-Verschiebung von 1,65 %. Die Verschiebungswerte von elementarem Gold sind als gegenüber gelösten Gold-Spezies etwa 1,65 % größer.^[184]

Unter der Annahme, dass alle Signale von der gleichen Verbindung erzeugt werden, lägen die Unterschiede in der chemischen Verschiebung im Vergleich zum ungebundenen Liganden zwischen 0,50 und 0,92 ppm über den Werten für den freien Liganden. Interessanterweise sind die Beobachtungen bei thiolstabilisierten Partikeln wesentlich ausgeprägter als beispielsweise bei Partikeln, die mit Aminen funktionalisiert sind. Grund dafür ist die starke kovalente Wechselwirkung zwischen dem Gold und dem Schwefel, während bei Aminen eine eher schwache ionische Wechselwirkung vorliegt. So sind die relativen Verschiebungsunterschiede für Protonen einer Methylen-Gruppe neben einer Amin-Funktion, die an einen Gold-Nanopartikel gebunden ist, mit ca. 0,44–0,53 ppm nur etwa halb so groß wie im Fall eines Thiols.^[123]

Neben der Signal-Anzahl ist in dem erhaltenen Spektrum eine zweite, unerwartete Beobachtung zu machen. Die Signale haben für eine Messung an einem 600 MHz-Spektrometer eine sehr große Halbwertsbreite mit Werten zwischen 5 und 7 Hz. Die Werte für solche hochaufgelösten Spektren sollten eher in der Größenordnung von 0,1 und 1 Hz liegen. Die Verbreiterung der NMR-Signale von Thiol-Liganden, die an Gold-Nanopartikeln koordiniert sind, wird in der Literatur stets beobachtet, jedoch selten ausführlich diskutiert. *Hostetler et al.* fanden heraus, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Halbwertsbreite der Signale gibt. Zur Erklärung dieses Phänomens gibt es verschiedene Ansätze. Die erste Variante besteht in den zuvor beschriebenen Inhomogenitäten des Magnetfeldes, wodurch die *Larmor*-Frequenz für die gleiche CH_2 -Gruppe

an unterschiedlichen Positionen in der Probe unterschiedlich groß sein kann. Das hätte zur Folge, dass es zu einer Überlagerung verschiedener Signale mit minimal unterschiedlicher *Larmor*-Frequenz und damit zu einem breiten Signal kommt. Zum zweiten könnte die Relaxationszeit T_2 stark reduziert sein. Dies könnte in der Anbindung des Liganden an den Nanopartikel begründet sein, worauf dessen Freiheitsgrade eingeschränkt worden sind. Damit wäre beispielsweise die Rotation um bestimmte Bindungen behindert.^[102] Damit hätten die gebundenen Liganden jeweils eine andere Resonanzfrequenz, was zu breiten Signalen führt, da diese sich während des Experimentes nicht mehr mitteln. Diese Phänomene sind aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie bekannt und führen dort zu stark verbreiterten Signalen.^[151] Durch die Größe der Partikel bewegt man sich in diesem System in Richtung eines Festkörpers, so dass eine Begründung dieser Beobachtungen darüber möglich ist.

Auch wenn es sich bei den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum um Singulets handelt, wurde zur vollständigen Charakterisierung und zur Vollständigkeit der Messreihe ein ^1H , ^1H -Korrelationsspektrum (COSY - engl.: *correlation spectroscopy*) aufgenommen (Vgl. Abbildung 6.4). Bei dieser NMR-spektroskopischen Methode handelt es sich um eine zweidimensionale Messung, mit deren Hilfe die Kopplungen zwischen benachbarten, nicht-äquivalenten Protonen beobachtet werden können. Dieses Experiment ist auf die 3J -Kopplung ausgelegt, wodurch die Wechselwirkungen zweier vicinaler Protonen beobachtet werden können. In den Projektionen oben und links ist jeweils das ^1H -NMR-Spektrum dargestellt. Das große Signal bei 4,79 ppm wird durch Wasser verursacht, welches während der Messung nicht vollständig unterdrückt wurde. Durch die Breite der Signale der Probe ist es möglich, dass Kopplungen nicht zu erkennen sind. Das gemessene Spektrum zeigt jedoch deutlich, dass zwischen den einzelnen Signalen keine Kopplungen vorliegen und es sich somit wie vermutet um Singulets handelt. Auch in den nicht gezeigten Bereichen des Spektrums wurden keine Signale detektiert. Damit bestätigt sich ebenfalls, dass auch nach der Synthese isolierte Methylen-Gruppen in der Probe vorliegen. Somit liefert dieses Spektrum eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem ^1H -NMR-Spektrum.

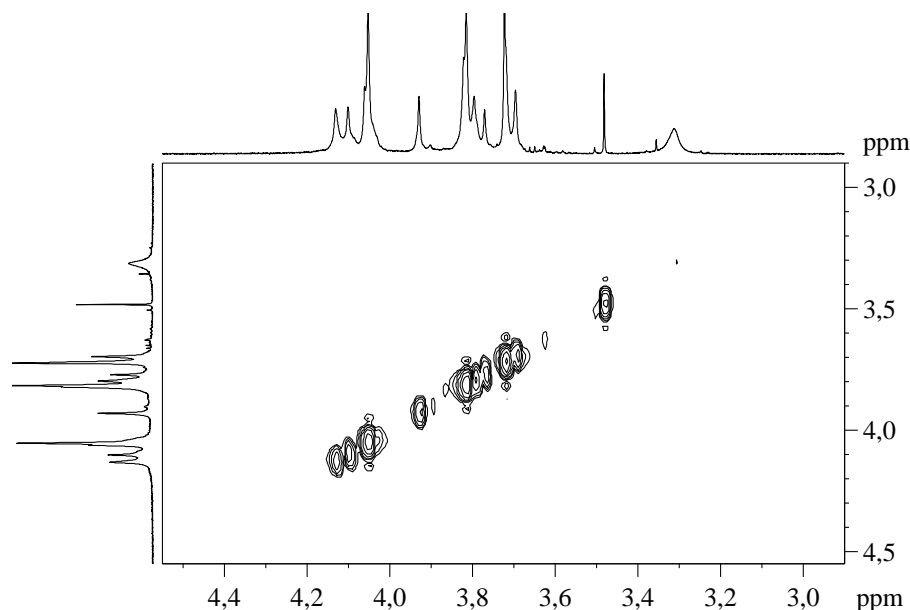


Abb. 6.4: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit MES.

Im nächsten Schritt wurde die Probe mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass es aufgrund der sehr geringen Konzentration (bei eingesetzten $15\text{ }\mu\text{mol}$ theoretisch maximal $0,03\text{ mol L}^{-1}$) nicht möglich war, an einem 300 MHz-Spektrometer ein Signal in annehmbarer Messzeit zu detektieren. Auch eine Wiederholung der Messung an einem 500 MHz-Spektrometer brachte unter Direktanregung der Kohlenstoff-Atome kaum Signalintensität. Erst durch die Verwendung des 600 MHz-Spektrometers, welches mit einem inversen Probenkopf ausgestattet ist, ließen sich Signale detektieren. Bei einem inversen Probenkopf ist die innere Spule für die Anregung und Detektion von Heteroatomen verantwortlich, während die äußere Spule zur Messung von Protonen verwendet wird. Dadurch wird die Empfindlichkeit für Protonen zwar minimal eingeschränkt, jedoch für die Heterokerne maßgeblich gesteigert. Obwohl das in Abbildung 6.5 gezeigte Spektrum mit 24 000 Scans aufgenommen wurde, weist es dennoch ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Zu erkennen sind vier Signale im aliphatischen Bereich des Spektrums. Zusätzlich lassen sich im Bereich der Carboxyl-Gruppen zwei oder drei Signale erkennen. Damit ließen sich aus diesem Spektrum unter diesen Bedingungen keine signifikanten Aussagen treffen.

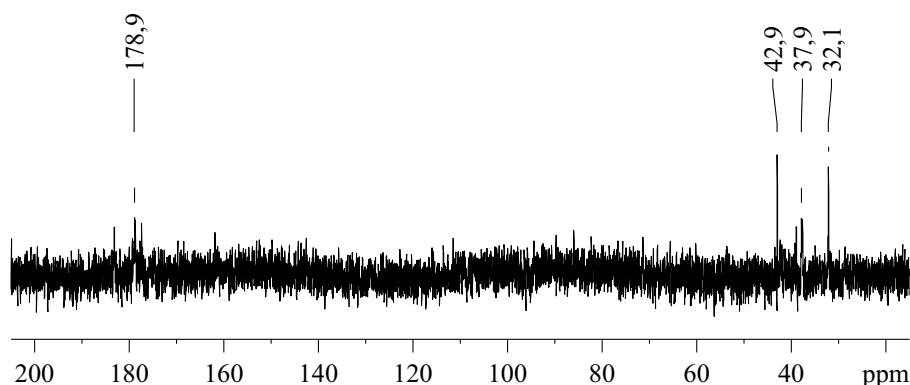


Abb. 6.5: ^{13}C -NMR-Spektrum von MES, koordiniert an Gold-Nanopartikel (600 MHz).

Um dennoch Informationen über die Kohlenstoff-Atome aus der vorliegenden Probe zu erhalten, wurde ein HSQC-Experiment (engl.: *heteronuclear single quantum coherence*) angewendet. Hierbei handelt es sich um eine inverse ^1H , ^{13}C -Korrelation. Das bedeutet, dass die Anregung und die Signaldetektion über die Protonen erfolgt, welche wesentlich empfindlicher als der ^{13}C -Kohlenstoff sind. Dadurch lässt sich die Messzeit im Gegensatz zu einer Messung mit Direktanregung signifikant verkürzen bzw. bei gleicher Messzeit die Signal-Intensität steigern. Man erhält als Resultat direkt Informationen darüber, welche Protonen mit welchen Kohlenstoff-Atomen koppeln. Da in diesem Experiment nur 1J -Kopplungen berücksichtigt werden, lässt sich ablesen, an welches Kohlenstoff-Atom die Protonen jeweils gebunden sind. Somit wurden mit Hilfe dieses Experimentes indirekt Informationen über den ^{13}C -Kohlenstoff erhalten. Es gilt dabei zu beachten, dass Kohlenstoff-Atome nur detektiert werden können, wenn an ihnen Protonen gebunden sind. Damit können quartäre Kohlenstoff-Atome mit dieser Messmethode nicht detektiert werden. Das in Abbildung 6.6 gezeigte Spektrum spiegelt ebenfalls die bisherigen Ergebnisse sehr gut wieder. Am oberen Rand ist das ^1H -NMR-Spektrum abgebildet, während am linken Rand eine Projektion des 2D-Spektrums zu sehen ist. In dem abgebildeten Spektrum beschränkt sich die Ansicht in F1-Richtung (^{13}C -Spektrum) auf den aliphatischen Bereich zwischen 30 und 50 ppm, da nur Kohlenstoff-Atome, an die Protonen gebunden sind, detektiert werden können. Außerdem wurden auch nur in diesem Bereich Signale erhalten. In diesem Fall handelt es sich somit um die Methylen-Gruppe. Jedes Protonen-Signal hat eine Kopplung zu einem ^{13}C -Signal. Dabei ist zu erkennen, dass sich die Signale beider Kerne bei der Verschiebung gleich verhalten. Die am weitesten verschobenen Protonen wechselwirken mit den am weitesten verschobenen Kohlenstoff-Atomen. Es zeigt sich, dass die Einflüsse von Abschirmungen, die zu chemischen Verschiebungen führen, in etwa jeweils ungefähr gleich groß auf beide Kernsorten wirken. Somit ergeben sich chemische Verschiebungen für den ^{13}C -Kohlenstoff zwischen 38 und 42 ppm. In der Literatur wird für Mercaptoethansäure eine chemische Verschiebung von ca. 26 ppm angegeben. Somit ist auch hier eine signifikante Verschiebung zu erkennen, die ca. 14 ppm größer ist, als im freien Liganden, und auf die *Knight*-Verschiebung zurück zu führen ist.

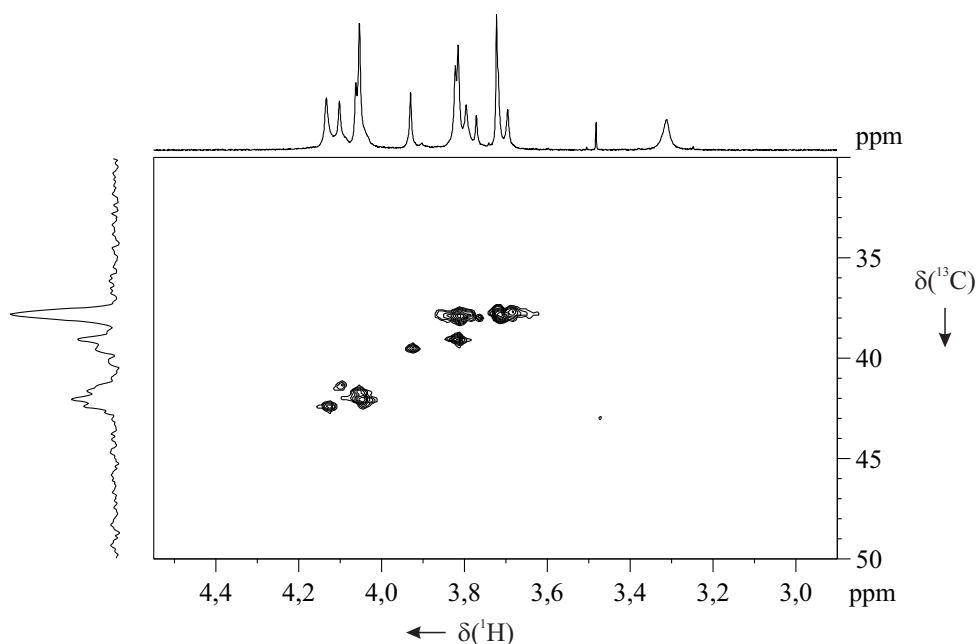


Abb. 6.6: HSQC-Spektrum von MES, koordiniert an Gold-Nanopartikel (600 MHz).

Informationen über die Kohlenstoff-Atome an die keine Protonen gebunden sind, lassen sich mit Hilfe eines HMBC-Experimentes (engl.: *heteronuclear multi bond correlation*) erhalten. Bei dieser Messmethode werden Kopplungen über zwei, drei oder selten auch vier Bindungen hinweg untersucht. Im vorliegenden Spektrum liegt der Schwerpunkt auf der 2J -Kopplung, womit die Kopplung der Protonen mit dem benachbarten Kohlenstoff der Carboxyl-Gruppe detektiert werden kann. Dadurch ist es möglich, Informationen über die chemische Verschiebung dieses Kohlenstoff-Atoms zu erhalten. Das erhaltene Spektrum ist nachfolgend in Abbildung 6.7 dargestellt und analog zum HSQC-Spektrum ist oben das ^1H -NMR-Spektrum abgebildet und am linken Rand eine Projektion der 2D-Daten gezeigt. Das Spektrum macht deutlich, dass die Signale des ^1H -NMR-Spektrum mit jeweils einem Signal koppeln. Die Verschiebungswerte der ^{13}C -Signale liegen zwischen 175 und 180 ppm, was dem Bereich von Carboxyl-Kohlenstoffatomen entspricht. Es wurden auch hier keine Signale in anderen Verschiebungsbereichen detektiert. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Einfluss der *Knight*-Verschiebung mit Abstand zur Oberfläche abnimmt, da für die chemische Verschiebung der Carboxyl-Gruppe freier Mercaptoethansäure mit 176 ppm angegeben wird. Damit sind die Werte für den koordinierten Liganden nur geringfügig größer.

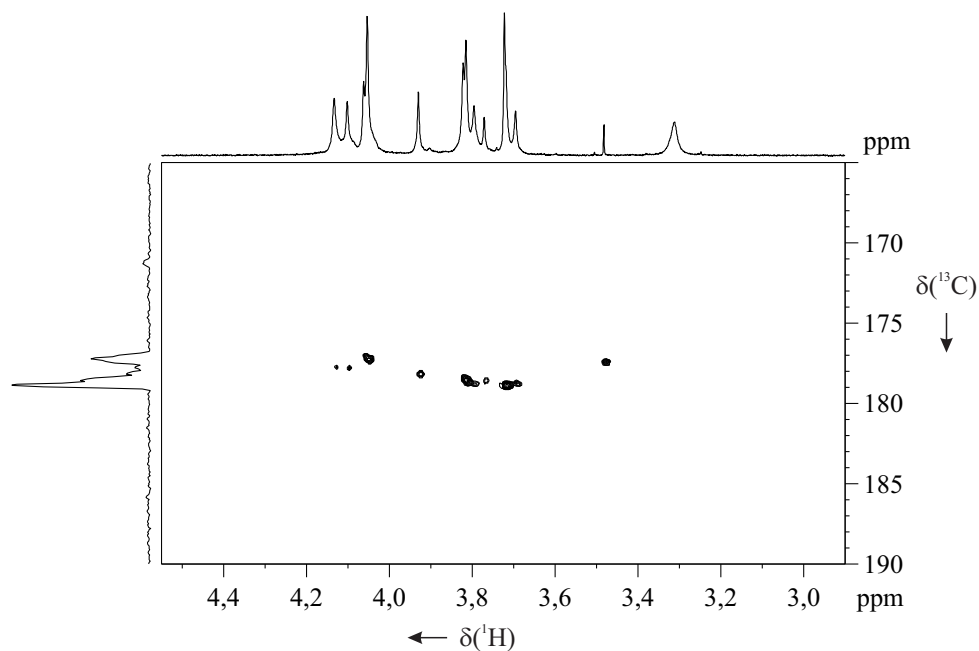
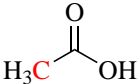
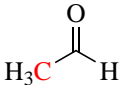
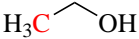
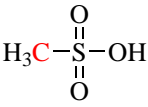


Abb. 6.7: HMBC-Spektrum von MES, koordiniert an Gold-Nanopartikel (600 MHz).

Die Resultate der NMR-Spektren legen nahe, dass sich der Ligand nicht durch chemische Reaktionen verändert haben kann. Die HSQC- und HMBC-Experimente zeigen deutlich, dass die Verschiebungen der ^{13}C -Signale in den jeweiligen Bereichen liegen, wo sie durch die Struktur des Liganden zu erwarten sind. Die zuvor in Abbildung 6.3 gezeigten Reaktionsmöglichkeiten für Thiole würden zum Teil stark abweichende chemische Verschiebungen aufweisen, wie sie auch in Tabelle 6.2 vergleichsweise für ähnliche Verbindungen aufgelistet sind. Im Falle einer Reduktion würde zwar das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms des Mercaptoaldehyds ebenfalls in einem Bereich zwischen 180 und 205 ppm liegen, dagegen befinden sich die Signale des Mercaptoalkohols in einem Bereich zwischen 40 und 80 ppm. Bei einer Oxidation des Schwefels würde das ^{13}C -Signal der CH_2 -Gruppe bis zu 30 ppm höhere chemische Verschiebungen aufweisen. Die Bildung des Disulfids hat eine chemische Verschiebung von ca. 16 ppm zur Folge.^[166] Dieser Einfluss ist in der nachstehenden Tabelle an einfachen Verbindungen kurz zusammengefasst.

Tab. 6.2: Beispiele chemischer Verschiebungen von Kohlenstoff-Atome ausgewählter Verbindungen.^[166]

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm
	177,9
	199,9
	57,0
$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$	6,5
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$	22,0
	39,6

Mit Hilfe eines UV/vis-Spektrums, lassen sich ungefähre Aussage über die Größe der Partikel machen. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, kommt es zur Absorption von sichtbarem Licht durch die Anregung von Oberflächenplasmonen. Diese sind abhängig von der Anzahl der beteiligten Atome und damit von der Größe des Nanopartikels. Der Bereich, indem eine solche Absorption in einem UV/vis-Spektrum zu messen ist, liegt im Falle des Goldes zwischen 500 und 550 nm. Der Grenzwert, ab dem die Plasmonenresonanz verschwindet, ist in der Literatur mit ca. 2 nm angegeben.^[55] Damit ist es möglich, die Größe von Gold-Nanopartikeln mit dieser Methode abzuschätzen. Das aufgenommene Spektrum der Partikel ist in Abbildung 6.8 dargestellt und zeigt deutlich, dass kaum eine Absorption in dem genannten Bereich detektiert wird. Daraus lässt sich schließen, dass die mittlere Partikelgröße unterhalb von 2 nm liegen muss. Lediglich unterhalb von 400 nm zeigt sich eine intensive Absorption, die von den Liganden verursacht wird. In der Carboxyl-Gruppe des Liganden lassen sich $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge anregen, die typischerweise Energien dieser Wellenlängenbereiche benötigen.

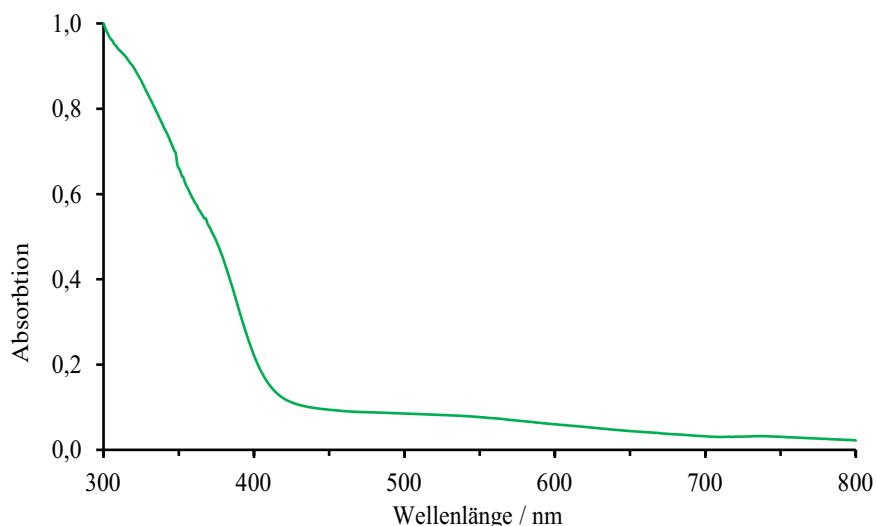


Abb. 6.8: Normalisiertes UV/vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel mit MES.

Die genauere Bestimmung der Partikelgröße mit Hilfe der differentiellen Zentrifugalsedimentation liefert einen Durchmesser von 1,8 nm. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen der Arbeiten von *Ristig et al.*, in denen durch die Reduktion mit Natriumborhydrid stets Partikel mit einem Durchmesser im Bereich von 1,6–2,2 nm erhalten wurden.^[57,114] Auch passen die Ergebnisse der UV/vis-Messungen sehr gut zu diesem Befund. Bei der dynamischen Lichtstreuung wird eine Größenverteilung um einen Durchmesser von 4,8 nm erhalten. Wie zu erwarten ist, fällt der Wert für die Größe in der DLS größer aus, da hier der hydrodynamische Durchmesser samt Liganden- und Hydrathülle mitgemessen wird. Jedoch fügen sich die Ergebnisse im Rahmen der Fehler der Messmethoden sehr gut zusammen. Abbildung 6.9 zeigt die Graphen der DLS und der DCS für die Gold-Nanopartikel mit Mercaptoethansäure. Im Graphen der Scheibenzentrifuge befindet sich ein zweites Signal bei 4–5 nm. Dieses lässt sich durch Agglomeration erklären, weil entweder die Partikel durch den sterisch sehr kleinen Liganden keine ausreichende Stabilität besitzen oder das Redispergieren per Ultraschallbad nach der Zentrifugation nicht ausreichend war. Möglich wäre auch, dass es durch zu lange Behandlung mit dem Ultraschallbad eher zu einer Agglomeration kommt, da durch den erhöhten Energieeintrag in das System die Zusammenstöße zwischen den Partikeln zunehmen und die repulsiven Wechselwirkungen überwunden werden können (Vgl. Kapitel 3.3).

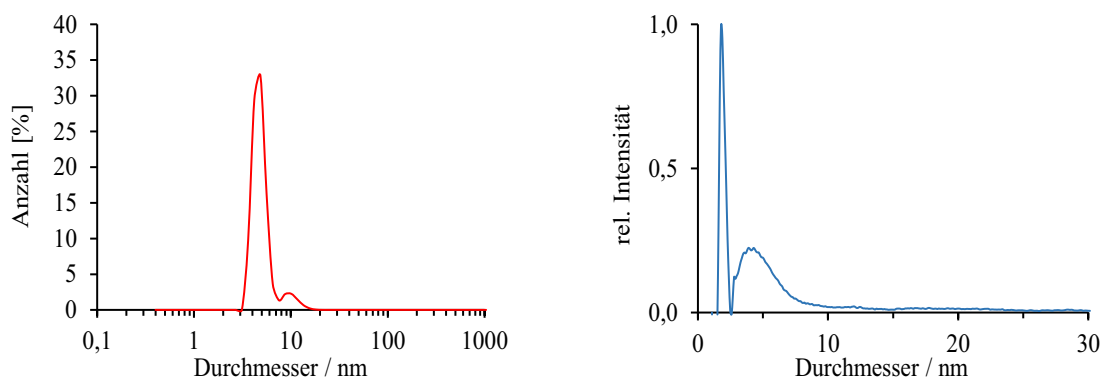


Abb. 6.9: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit MES.

Als dritte Methode der Größenbestimmung wurde eine NMR-Technik verwendet, bei der der Diffusionskoeffizient von Substanzen bestimmt wird (Vgl. Kapitel 4.1.2). Die diffusionsgewichtete NMR-Spektroskopie wird in der Literatur vielseitig angewendet, um besonders die Größen von Bio- oder Makromolekülen zu bestimmen. Im Bereich der Nanopartikel findet sie bislang kaum Verwendung.^[185,186] Beispielsweise haben *Häkkinen et al.* diese Methode verwendet, um die Größe von Gold-Clustern zu bestimmen. Sie verwendeten dazu Proben von Gold-Clustern, die zuvor kristallisiert wurden und damit theoretisch eine ideal schmale Größenverteilung besitzen. Als Ligand wurde für alle Untersuchungen Phenylethanthiol (PET) verwendet um einen Einfluss des Liganden auszuschließen. Sie verglichen die erhaltenen Größen mit Schätzungen aus den Kristallstrukturen, wobei sie feststellten, dass die Korrelationen sehr gut zueinander passten. So errechneten sie über das DOSY beispielsweise, dass der Gold-Cluster $\text{Au}_{38}\text{PET}_{24}$ einen hydrodynamischen Radius von 2,2 nm hat. Dagegen lässt sich der Durchmesser aus der Kristallstruktur in Abhängigkeit der Ligandenanordnung in Lösung auf ca. 1,7–2,6 nm abschätzen.^[186]

Das Ergebnis der DOSY-Messung ist im Spektrum in Abbildung 6.10 ist zu sehen. Die Projektion am oberen Rand des Spektrums ist ein ^1H -NMR-Spektrum, das vor der Messung aufgenommen wurde. Im Gegensatz zur Abbildung 6.2 wurde dieses Spektrum ohne Wasserunterdrückung gemessen. Daher handelt es sich bei dem großen Signal bei 4,79 ppm um Restwasser aus dem Deuteriumoxid. Im Spektrum ist zu erkennen, dass die meisten Signale den gleichen Diffusionskoeffizienten besitzen. Lediglich den Signalen bei 3,31 und 3,48 ppm ist ein größerer Diffusionskoeffizient zuzuordnen. Diese beiden Signale wurden dem freien Liganden und dem Disulfid der Mercaptoethansäure zugeordnet, welche entweder trotz Aufreinigung in der Probe zurückgeblieben sind oder durch Abspaltung vom Partikel gelöst wurden. Für die anderen Spezies bedeutet dieses Ergebnis, dass alle organischen Moleküle, die diese Signale verursachen, an die Partikeloberfläche gebunden sind. Würde es sich um freie Moleküle handeln, müssten auch diese deutlich kleinere Diffusionskoeffizienten aufweisen.

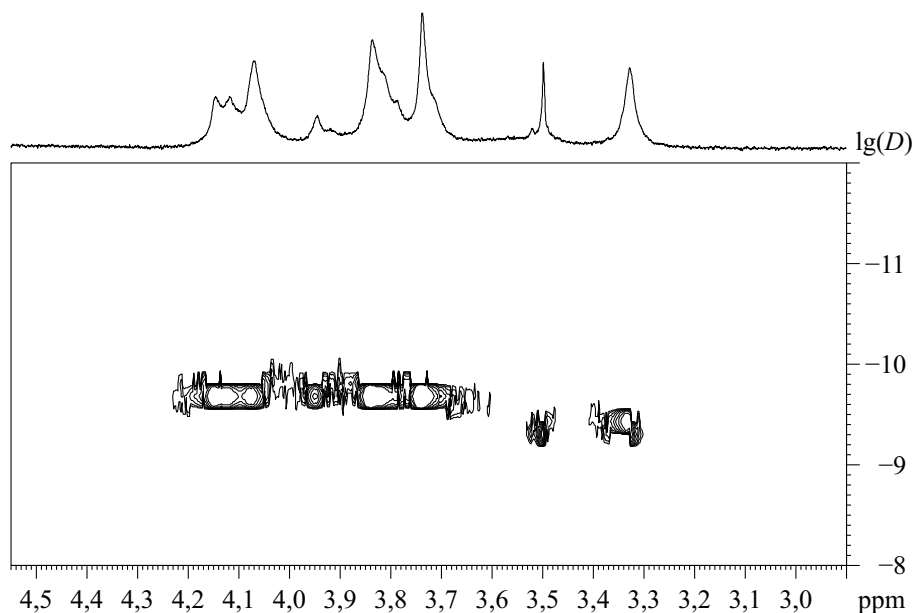


Abb. 6.10: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von MES, koordiniert an Gold-Nanopartikel.

Die genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde anschließend mit Hilfe eines *Stejskal-Tanner*-Plots durchgeführt. Dazu wurden die erhaltenen Daten graphisch nach Gleichung 4.11 aufgetragen. Die Datenpunkte wurden durch Einfügen einer Regressionsgeraden analysiert, deren negative Steigung dem Diffusionskoeffizienten entspricht. Aufgrund der zu starken Streuung wurden die letzten sechs Signale nicht in die Analyse der Steigung mit einbezogen. An dieser Stelle war die Intensität der Signale bereits so schwach, dass es durch das Rauschen zu starken Schwankungen der Intensität kam. Die so bestimmte Gerade führt zu einem Diffusionskoeffizienten von $2,310 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für die Berechnung des hydrodynamischen Radius wird die *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gleichung 4.12) verwendet, in welche die folgende Parameter eingesetzt werden:

$$\begin{aligned} k_{\text{B}} &= 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ T &= 298,15 \text{ K} \\ \eta(\text{D}_2\text{O}) &= 1,0963 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}^{[187]} \end{aligned}$$

Mit diesen Werten ergibt sich ein hydrodynamischer Durchmesser von 1,7 nm.

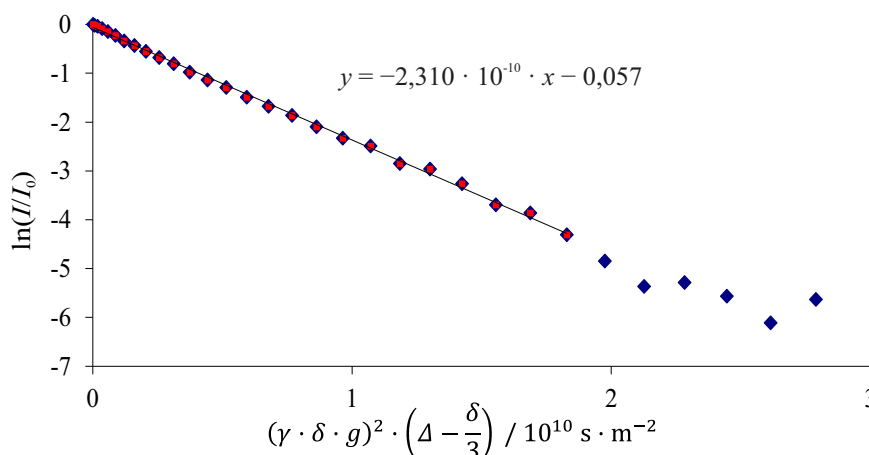


Abb. 6.11: *Stejskal-Tanner*-Plot zur Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit MES.

Dieser ist in sehr gutem Einklang mit den Ergebnissen aus der Differentiellen Zentrifugalsedimentation und zeigt, dass diese Methode sehr gut geeignet ist, um die Partikelgröße zu bestimmen, auch wenn noch Verunreinigungen in der Probe sind. Letzteres stellt besonders die dynamische Lichtstreuung vor Probleme, da dort Verunreinigungen schnell die Werte verfälschen können. In der Scheibenzentrifuge wäre zu erwarten, dass zumindest gelöste Verunreinigungen zu keiner Verfälschung der Messergebnisse führen.

Für die Synthese der Gold-Nanopartikel wurde eine Stoffmenge von 5 μmol Tetrachloridogoldsäure eingesetzt. Dies entspricht einem Goldgehalt von 985 μg . In der nachstehenden Tabelle 6.4 sind die Messergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie für die Gold-Nanopartikel stabilisiert mit Mercaptoethansäure aufgelistet. Das eingesetzte Probenvolumen betrug jeweils 10 mL, womit ein durchschnittlicher Goldgehalt von 927 μg erreicht wurde. Dies entspricht wiederum einer durchschnittlichen Ausbeute von 94,1 %.

Tab. 6.4: AAS-Messergebnisse und Ausbeutebestimmungen der mit MES stabilisierten Gold-Nanopartikel mittels AAS.

Konzentration / mg L^{-1}	Goldgehalt / μg	Ausbeute / %
91,7	917	93,1
88,6	886	89,9
97,9	979	99,4

Damit ist abschließend gezeigt, dass bei der Darstellung und anschließenden Reinigung, über Ausfällung und Zentrifugation der ultrakleinen Nanopartikel kaum Ausbeuteverluste auftreten und dieser Reaktionsweg bestens für die Synthese geeignet ist.

6.1.2 Gold-Nanopartikel mit 3-Mercaptopropansäure

Der zweite Vertreter der aliphatischen Thiole ist die 3-Mercaptopropansäure (MPS). Bei der Synthese der Nanopartikel mit diesem Liganden erhält man am Ende eine farblose Dispersion. Mit diesem Befund fällt die MPS aus der Reihe, da alle anderen Liganden Dispersionen mit kräftiger Farbigkeit erzeugen. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass besonders kleine Nanopartikel vorliegen, bei denen kein sichtbares Licht mehr absorbiert wird (Vgl. Kapitel 3.2).

Die 3-Mercaptopropansäure besitzt zwei CH_2 -Gruppen, welche im ^1H -NMR-Spektrum zwei Triplets erzeugen, die chemische Verschiebungen von 2,53 und 2,75 ppm besitzen. Dies ist mit einer Zuordnung in Abbildung 6.12 oben zu sehen, wo das aufgenommene Spektrum abgebildet ist. Aufgrund der Einflüsse der funktionellen Gruppen wurde das Signal a, die Methylen-Gruppe neben der Thiol-Funktion, dem Signal bei 2,75 ppm zugeordnet, während die zweite CH_2 -Gruppe eine Verschiebung von 2,53 ppm besitzt.^[180]

Eine Anbindung dieses Liganden an die Gold-Nanopartikel führt wie zuvor bei der Mercaptoethansäure zu einer größeren Signalanzahl als zu erwarten wäre. Im mittleren Spektrum in Abbildung 6.12 ist das ^1H -NMR-Spektrum der Nanopartikel bei einer Grundfrequenz von 300 MHz gezeigt, um einmal zu verdeutlichen, wie groß der Unterschied in der Auflösung zwischen den beiden Spektrometern ist. Bei allen Signalen handelt es sich um Multipletts, die unsymmetrisch aussehen und daher nicht klar erkennen lassen, um was für eine Art Verbindung es sich handelt. Auch sind die Signale erneut relativ breit, zeigen jedoch Aufspaltungen und Kopplungsmuster, weswegen von einer Überlagerung von mehreren Signalen ausgegangen werden kann. Zusätzlich ist zu beobachten, dass die neuen Signale eine signifikant höhere chemische Verschiebung aufweisen, als es beim reinen Liganden der Fall ist. Unter Berücksichtigung der vorherigen Ergebnisse wird angenommen, dass die kleinen Multipletts der Methylen-Gruppe an der Thiol-Funktion zugeordnet werden können. Unter dieser Annahme erfahren die Signale eine Verschiebungsänderung von maximal 0,78 ppm. Nimmt man an, dass die zweite Methylen-Gruppe das große Multiplett bei 2,75 ppm erzeugt, so beträgt deren Verschiebungsänderung nur ca. 0,16 ppm.

Der Effekt der *Knight*-Verschiebung wirkt damit in diesem System unterschiedlich stark auf die beiden CH_2 -Gruppen, was mit einem unterschiedlich großen Abstand zu Partikeloberfläche erklärt werden kann. Damit stimmen die Beobachtungen für diesen Liganden sehr gut mit den vorherigen Messungen für die Nanopartikel mit Mercaptoethansäure überein. Das gemessene ^1H -Spektrum der Nanopartikel ist in Abbildung 6.12 unten gezeigt. Die kleinen Signale bei ca. 2,8 und 2,9 ppm (*) lassen sich dem Disulfid der 3-Mercaptopropansäure zuordnen.^[188] Sie tauchen bei den gezeigten Spektren immer wieder auf, da sich Thiole vom Nanopartikel unter Oxidation zum Disulfid abspalten. Das kleine Triplet bei etwa 3,45 ppm kann keiner Verbindung zugeordnet werden, da die zweite Methylen-Gruppe von anderen Signalen verdeckt wird. Wegen der großen chemischen Verschiebung handelt es sich eventuell um ein Oxidationsprodukt, z.B. die Sulfonsäure.

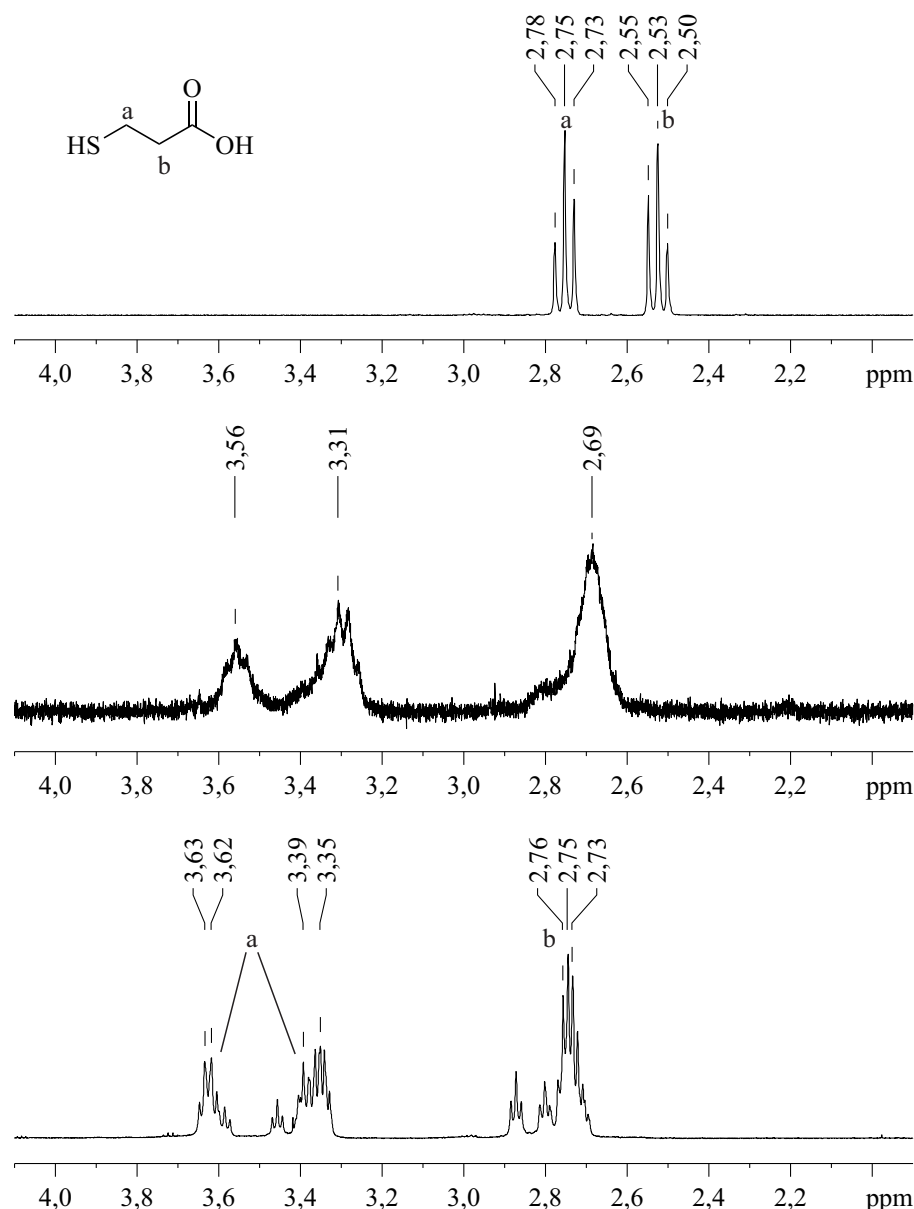


Abb. 6.12: ^1H -NMR-Spektren von freier MPS (oben, 300 MHz) und MPS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (mitte, 300 MHz und unten, 600 MHz).

Mit der Aufnahme eines Korrelationsspektrums von diesem System sollte geklärt, ob es sich bei der Aufspaltung der Signale tatsächlich um Kopplungen handelt. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 6.13 gezeigt und lässt Kreuzpeaks, die symmetrisch um die Diagonale des Spektrums liegen, erkennen. Die beiden Signale der Multipletts um 3,37 und 3,62 ppm koppeln jeweils mit dem großen Multiplett bei 2,75 ppm. Damit lässt sich die zuvor gemachte Annahme der Zuordnung der Signale bestätigen. Die Methylen-Gruppe in Nachbarschaft zur Thiol-Gruppe ist stärker verschoben und erzeugt zwei Gruppen von Signalen, ähnlich der Methylengruppe im Fall der Mercaptoethansäure. Im Gegenzug liefert die zweite Methylen-Gruppe ein Multiplett, unter dem sich viele Signale verbergen. Da in keinem anderen Bereich des Spektrums Kopplungen gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass die beiden CH_2 -Gruppen noch in Nachbarschaft sind. Dieses Ergebnis

stellt einen Hinweis darauf dar, dass sich auch im Fall der 3-Mercaptopropansäure diese chemisch nicht verändert hat.

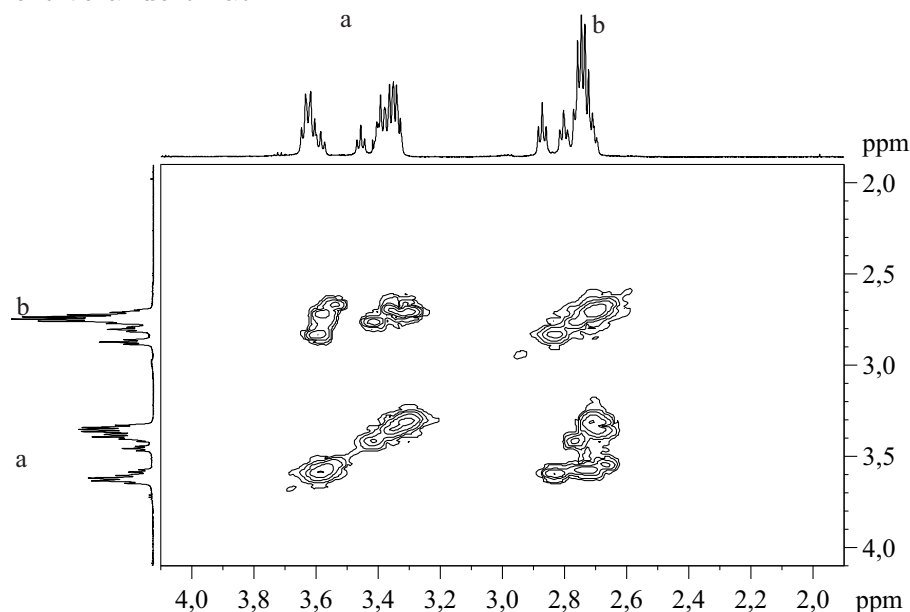


Abb. 6.13: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit MPS.

Aufgrund der Komplexität der Multipletts lassen sich bisher keine genauen Aussagen über den Zustand der Liganden machen. Jedoch kann aufgrund des Korrelationsspektrums davon ausgegangen werden, dass die Struktur des Liganden unverändert geblieben ist. Um die Annahme zu überprüfen, ob es sich tatsächlich immer noch um zwei Methylengruppen handelt, wurde mit Hilfe eines J-ausgelösten NMR-Spektrums versucht, die Informationen der Kopplungen von der chemischen Verschiebung zu trennen. Bei einem solchen Experiment werden die Informationen der Kopplungen in eine zweite Dimension (F1-Richtung) „gedreht“. Projiziert man das erhaltene 2D-Spektrum auf die F2-Achse, so erhält man formal ein ^1H -entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum, in dem alle Multipletts zu Singulett vereinfacht worden sind. Aus dieser Projektion lassen sich nach wie vor die chemischen Verschiebungen ablesen. Die Informationen über die Kopplungskonstanten lassen sich dann auf der F1-Achse ablesen.^[150] Wie in der Abbildung 6.14 deutlich zu erkennen ist, handelt es sich bei den Signalen durchgängig um Triplett, die sich stark überlagern. Mit diesem Ergebnis steht fest, dass auch die 3-Mercaptopropansäure wie auch das leichtere Analogon keiner chemischen Umwandlung unterliegt, denn die beiden benachbarten Methylengruppen liegen auch noch nach der Reaktion vor. In der Projektion des Spektrums kann durch die Vereinfachung der Multipletts die Anzahl an Verbindungen gezählt werden. Lässt man die zuvor beschriebenen Signale des Disulfids und der unbekannten Substanz bei 3,45 ppm heraus, so bleiben fünf Signale im Bereich der größeren chemischen Verschiebung, während um 2,75 ppm vier Singulett zu finden sind. Unter der Annahme, dass es dennoch zu Überlagerungen kommt, verbergen sich fünf verschiedene Spezies hinter den ursprünglichen Multipletts. Abschließend lässt sich in diesem Spektrum ablesen,

dass die Kopplungskonstanten für alle Komponenten mit 7–8 Hz annähernd gleich sind. Dieser Wert ist laut Literatur für aliphatische, vicinale Protonen zu erwarten.^[166]

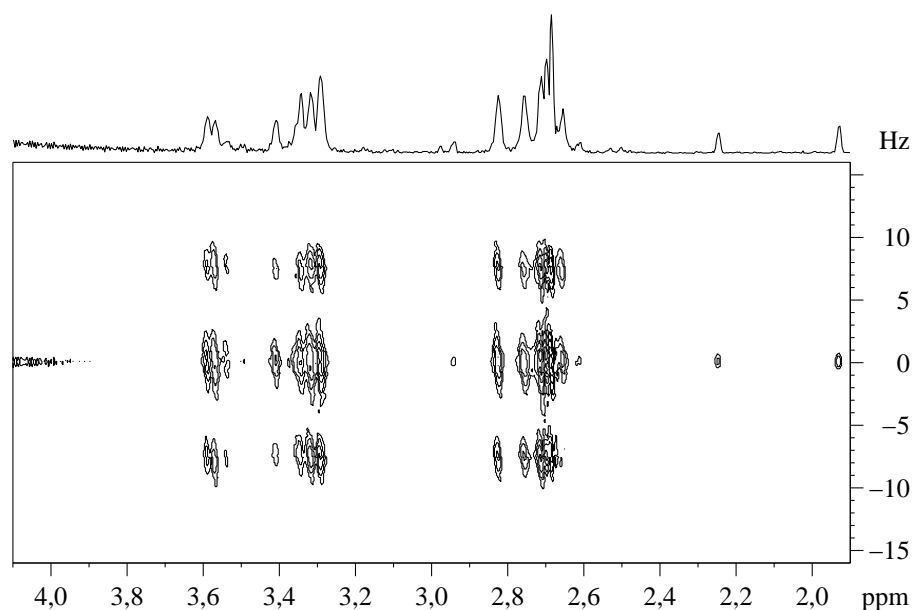


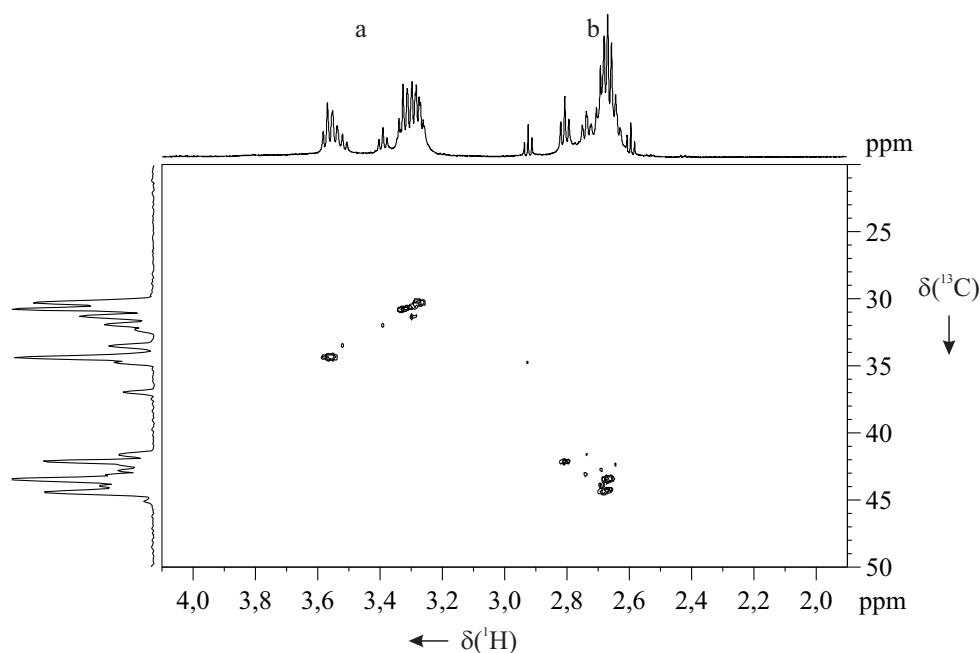
Abb. 6.14: J-aufgelöstes Spektrum (500 MHz) von Gold-Nanopartikeln, stabilisiert mit MPS.

Als nächste NMR-Technik wurde von diesen Gold-Nanopartikeln ein HSQC-Spektrum aufgenommen, um Informationen über die Kohlenstoff-Atome zu gewinnen. Wie auch im Fall der Mercaptoethansäure ist im dargestellten Spektrum in Abbildung 6.15 nur der aliphatische Bereich zwischen 20 und 50 ppm in der F1-Richtung abgebildet, da die Carboxyl-Kohlenstoffatome mit dieser Technik nicht detektiert werden können. Auch bei der 3-Mercaptopropansäure ist es möglich, die ^{13}C -Signale indirekt zu detektieren. Die beiden Methylen-Gruppen haben jeweils Kopplungen zu einer Sorte Kohlenstoff-Atome, die unterschiedlich große Verschiebungen aufweisen. Die erste Hälfte der ^{13}C -Signale liegt zwischen 30 und 35 ppm und koppelt mit den weiter verschobenen Proton-Signalen zwischen 3,2 und 3,6 ppm. Dagegen zeigen die Kohlenstoff-Atome im Bereich um 40–45 ppm Kopplungen zu den Protonen im großen Multipllett um ca. 2,6–2,8 ppm. Diese Beobachtung zeigt, dass die Thiol-Gruppe die benachbarten Protonen stärker entschirmt und damit weiter verschiebt, als eine Carboxyl-Gruppe. Jedoch entschirmt die Carboxyl-Gruppe das angebundene Kohlenstoff-Atom deutlich stärker als die Thiol-Gruppe. Diese Effekte sind aus der Literatur bekannt und sollen anhand zweier, einfacher Verbindungen in Tabelle 6.5 veranschaulicht werden.^[166]

Tab. 6.5: Beispiele chemischer Verschiebungen von Protonen und Kohlenstoffatomen.^[166]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{SH} \end{array}$	2,56	19,1
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \end{array}$	2,36	27,5

Eine Analyse des Effektes der *Knight*-Verschiebung entspricht erneut den vorherigen Ergebnissen. Laut Datenbanken beträgt die ^{13}C -Verschiebung der Methylen-Gruppe am Schwefel etwa 19 ppm. Mit einem mittleren Wert von 32 ppm erfährt dieses Signal somit eine Verschiebungsänderung von ca. 13 ppm. Für die zweite Methylen-Gruppe werden für den freien Liganden chemische Verschiebungen von 39 ppm angegeben. Der Wert nach der Koordination an die Nanopartikel beträgt etwa 43 ppm, woraus sich eine Verschiebungsänderung von etwa 4 ppm errechnet. Auf diese Weise ist somit auch eine Zuordnung der Signale möglich.

**Abb. 6.15:** HSQC-Spektrum von MPS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (600 MHz).

Zur vollständigen Erfassung der beteiligten Atome wurde auch für diese Nanopartikel abschließend ein HMBC-Spektrum aufgenommen. Dieses Spektrum in Abbildung 6.16 umfasst in F1-Richtung den kompletten, gängigen Bereich für Kohlenstoff-Atome (0 und 200 ppm). Mit diesem Spektrum werden die bisherigen Ergebnisse noch einmal untermauert, da zu erkennen ist, dass die Protonen des Multipletts bei 2,6–2,8 ppm mit dem Carboxyl-Kohlenstoff-Atomen im Bereich bei 178 ppm koppeln. Gegenüber der Datenbank liegt damit keine Änderung vor, womit der Einfluss der *Knight*-Verschiebung ab dem dritten Kohlenstoff-Atom scheinbar verschwindet. Außerdem ist zu erkennen, dass

die Protonen der beiden CH_2 -Gruppen mit dem jeweils anderen Kohlenstoff-Atom koppeln. Des Weiteren ist in diesem Spektrum auch eine Kopplung zwischen den Protonen nahe der Oberfläche und der Carboxyl-Gruppe zu sehen. Dies entspricht einer $^4J(\text{H},\text{C})$ -Kopplung. Dies spiegelt die hohe Empfindlichkeit des Spektrometers wieder, da dieses Signal trotz geringer Konzentration und kleiner Kopplung von ca. 0,3–0,5 Hz detektiert wurde.^[189]

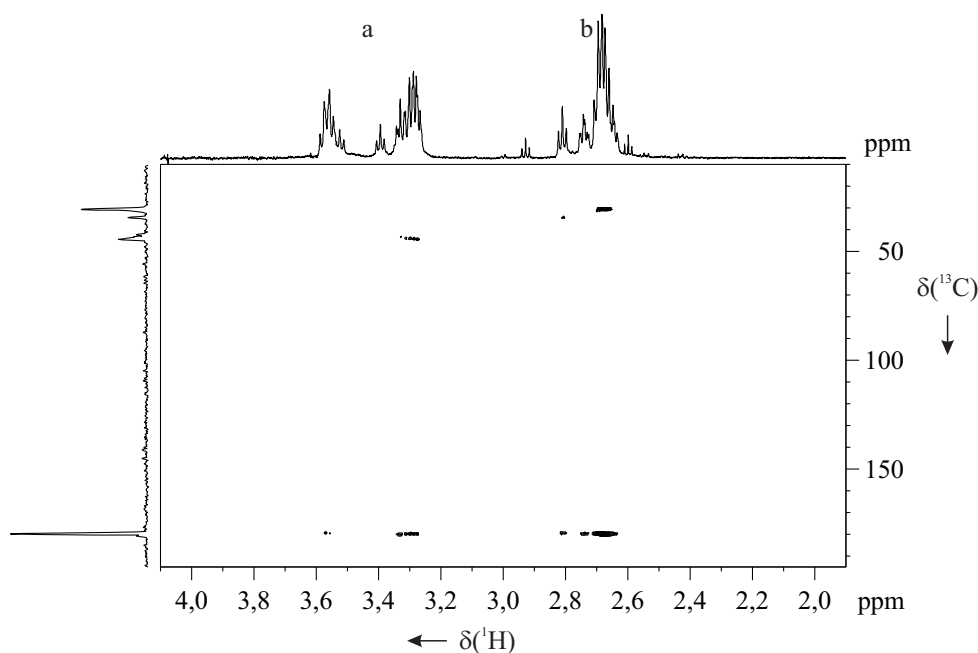


Abb. 6.16: HMBC-Spektrum von MPS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (600 MHz).

Das HSQC- und das HMBC-Spektrum machen deutlich, dass der Ligand chemisch unverändert ist. Im Fall der 3-Mercaptopropansäure lässt sich durch die unterschiedlich stark auftretenden Effekte der *Knight*-Verschiebungen auch ableiten, dass die Liganden mit dem Schwefel an die Oberfläche binden und die Carboxyl-Gruppe von der Oberfläche weg zeigt, da der Kohlenstoff der Carboxyl-Gruppe kaum eine Verschiebungsänderung aufweist.

Außerdem wurden dank des J-aufgelösten Spektrums im Vergleich mit der Mercaptoethansäure, wo neun Signale zu den Partikeln gezählt wurden, deutlich weniger Spezies gefunden. Unter der Annahme, dass die Verschiebungen durch die *Knight*-Verschiebung verursacht werden, kann eine Reduzierung der Spezies durch Erhöhung der Symmetrie der Partikel erklärt werden. Demzufolge wären die Partikel einheitlicher und hätten weniger Vorzugsrichtungen. Zur Bestätigung dieser Annahme wären hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen nötig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine Bilder erhalten, da die Proben nicht rein genug für die Messungen waren.

Die Partikel zeigen im UV/vis-Spektrum keine Absorption im Bereich der Plasmonenschwingungen, was dafür sprechen würde, dass sie zu klein sind. Aufgrund des farblosen Zustandes der Dispersion war dieses Ergebnis in der Form zu erwarten. Die Absorption im Bereich von 350–400 nm lässt sich durch die Carboxyl-Gruppe erklären, wo die freien

Elektronenpaare und die Elektronen der Doppelbindung in die antibindenden Orbitale angeregt werden.

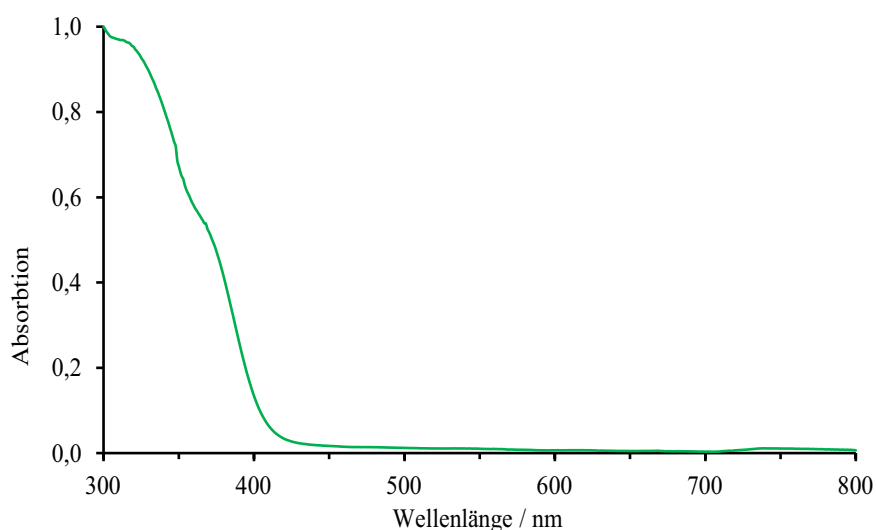


Abb. 6.17: Normalisiertes UV/vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel mit MPS.

Bei der Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung ergab sich ein Wert von ca. 34 nm. Dieser stark erhöhte Wert zeigt, dass die Methode der DLS für solch kleine Partikel nur begrenzt geeignet ist. Eventuelle Aggregate oder minimale Verunreinigungen in der Probe verfälschen die Ergebnisse stark, wodurch der hydrodynamische Durchmesser größer angegeben wird, als er tatsächlich ist. Dagegen wird mit der differentiellen Zentrifugalsedimentation eine Größe von 1,7 nm erhalten, was wie zuvor sehr gut mit bekannten Literatur-Werten übereinstimmt.^[57,114] Die jeweiligen Graphen der beiden Messungen sind nachfolgend in Abbildung 6.18 dargestellt.

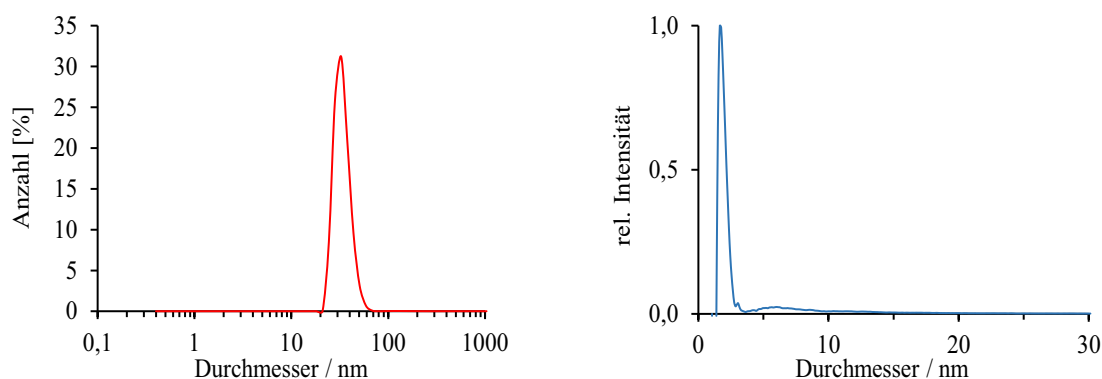


Abb. 6.18: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit MPS.

Als dritte Bestimmung der Partikelgröße wurden die Partikel mit Hilfe der diffusionsgewichteten NMR-Spektroskopie analysiert. Diese ergab, dass alle Moleküle, die die gemessenen Signale erzeugen, mit der gleichen Geschwindigkeit diffundieren (Vgl. Abbildung 6.19). Somit sind auch in diesem System sämtliche organische Moleküle an die Oberfläche

der Nanopartikel gebunden. Unerwartet ist, dass auch die Signale, die dem Disulfid zugeordnet wurden scheinbar absorbiert sind. Dies war zuvor bei der Mercaptoethansäure nicht beobachtet worden.

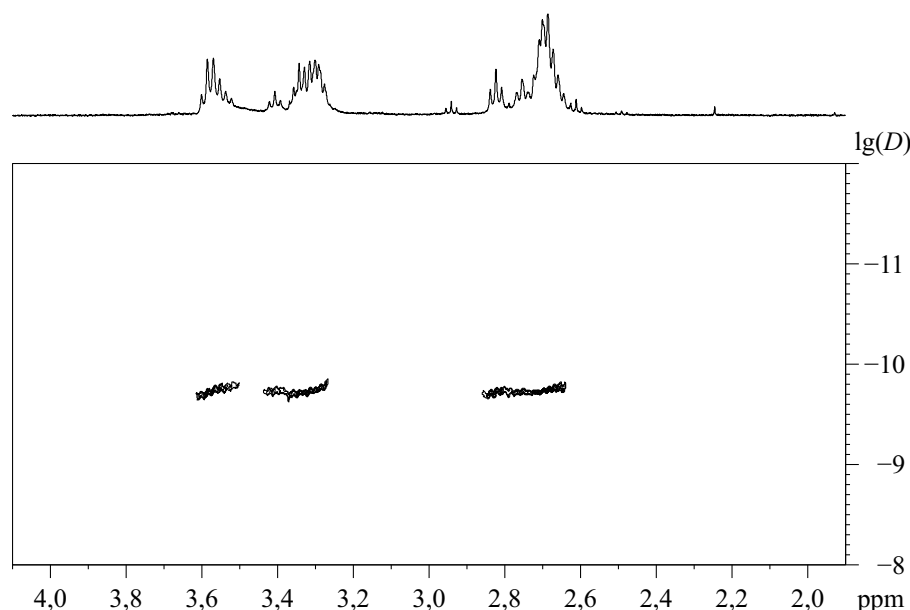


Abb. 6.19: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von MPS, koordiniert an Gold-Nanopartikel. Eine Auftragung der Messdaten im *Stejskal-Tanner*-Plot zeigt über einen großen Bereich eine lineare Abhängigkeit der Signaldämpfung vom Gradienten (Abbildung 6.20). Die Regressionsgerade hat hierbei eine Steigung von $-1,977$, was einem Diffusionskoeffizienten von $1,977 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ entspricht. Dieser Wert führt zu einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 2,0 nm. Damit stimmen diese Werte sowohl mit den Messungen der differentiellen Zentrifugalsedimentation als auch mit dem System der Mercaptoethansäure sehr gut überein.

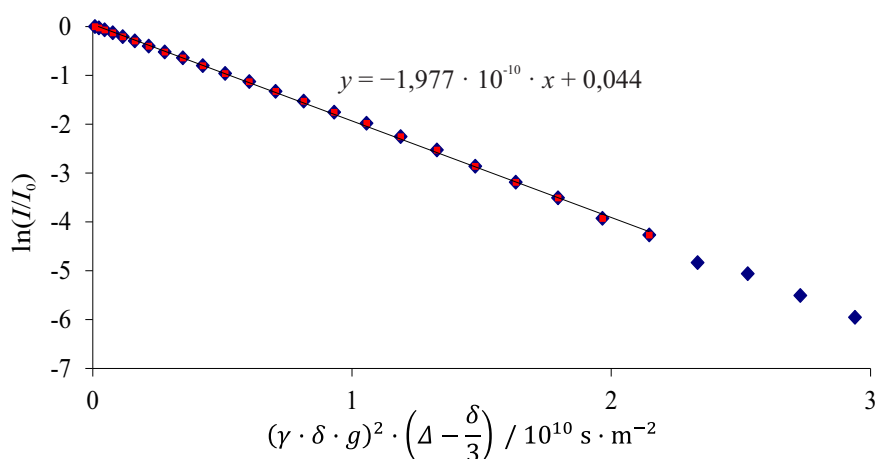


Abb. 6.20: *Stejskal-Tanner*-Plot zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit MPS.

Zur Berechnung der Ausbeute wurde mit der Atomabsorptionsspektroskopie die Menge an Gold in einer Dreifachbestimmung gemessen. Die erhaltenen Messwerte sind im

Folgenden in Tabelle 6.6 aufgelistet. Die Messergebnisse zeigen einen durchschnittlichen Goldgehalt von 944 μg . Daraus lässt sich eine Ausbeute von 95,8 % berechnen, womit auch die 3-Mercaptopropansäure bestens für die Darstellung von Gold-Nanopartikeln verwendet werden kann.

Tab. 6.6: AAS-Messergebnisse und Ausbeutebestimmungen der mit MPS stabilisierten Gold-Nanopartikel mittels AAS.

Konzentration / mg L^{-1}	Goldgehalt / μg	Ausbeute / %
98,0	980	99,5
94,8	948	96,2
90,4	904	91,8

6.1.3 Gold-Nanopartikel mit 6-Mercaptohexansäure

Bei der 6-Mercaptohexansäure (MHS) handelt es sich um die längste aliphatische Mercapto-carbonsäure in diesen Untersuchungen. Sie besitzt sechs Kohlenstoffatomen mit fünf Methylen-Gruppe. Durch ihren erhöhten sterischen Anspruch schützt sie die Partikel besser vor Agglomeration als die vorherigen Liganden, was sich visuell in einer beobachtbaren längeren Stabilität äußert.

Die fünf CH₂-Gruppen führen im ¹H-NMR-Spektrum zu vier Signalen, wie in Abbildung 6.21 oben zu erkennen ist. Entsprechend der Zuordnung wird Multiplett bei 1,63 ppm durch die Überlagerung der Methylen-Gruppen b und d verursacht. Wie auch bei der 3-Mercaptopropansäure ist das am weitesten verschobene Signal bei ca. 2,58 ppm den Protonen direkt benachbart zur Thiol-Gruppe zuzuordnen (a). Das Signal bei ca. 2,22 ppm wird von der CH₂-Gruppe an der Carboxylgruppe erzeugt (e). Somit ergibt sich für die mittlere Methylen-Gruppe (c) eine chemische Verschiebung von 1,44 ppm. An die Nanopartikel koordiniert, erscheinen für die 6-Mercaptohexansäure im ¹H-NMR-Spektrum fünf Signale. (Abbildung 6.21 unten) Diese besitzen wie zuvor bei den anderen Liganden bereits beobachtet größere chemische Verschiebungen als der freie Ligand und sind stark verbreitert. Dabei zeigt eine Analyse des Integrals des Signals bei 1,61 ppm, dass es sich um vier Protonen handelt, die dieses Signale erzeugen.

Unter Einbeziehung der bisher gemachten Beobachtungen zur Verschiebungsänderung lassen sich die in Tabelle 6.7 zusammengefassten Werte ermitteln. Das Signal a erfährt somit auch in diesem Fall zwei verschieden starke Verschiebungsänderungen, die sich auf ca. 0,83–0,56 ppm belaufen. Die benachbarte Methylen-Gruppe b unterliegt nur noch einer Änderung von etwa 0,25 ppm, wogegen die mittlere CH₂-Gruppe c nur noch um 0,17 ppm verschoben ist. Die übrigen Signale zeigen dagegen keine signifikanten Änderungen mehr. Auffällig ist, dass das Signal e sowohl keine Verschiebung aufweist, als auch wesentlich schmäler ist, als die anderen Signale. Somit zeigt sich, dass der Einfluss der Signal-Verbreiterung ebenfalls vom Abstand zur Partikeloberfläche abhängt.

Tab. 6.7: Chemische Verschiebungen der Protonen von MHS und MHS koordiniert an Gold-Nanopartikel sowie die relative Änderung.

Gruppe	$\delta(\text{MHS})$ / ppm	$\delta(\text{MHS@AuNP})$ / ppm	Änderung / ppm
a	2,58	3,41; 3,14	0,83; 0,56
b	1,63	1,88	0,25
c	1,44	1,61	0,17
d	1,60	1,61	0,01
e	2,22	2,22	0,0

Bei den Signalen um 1,2 und 1,3 ppm (*) handelt es sich um Verunreinigungen in der Probe, die nicht näher zugeordnet werden konnten.

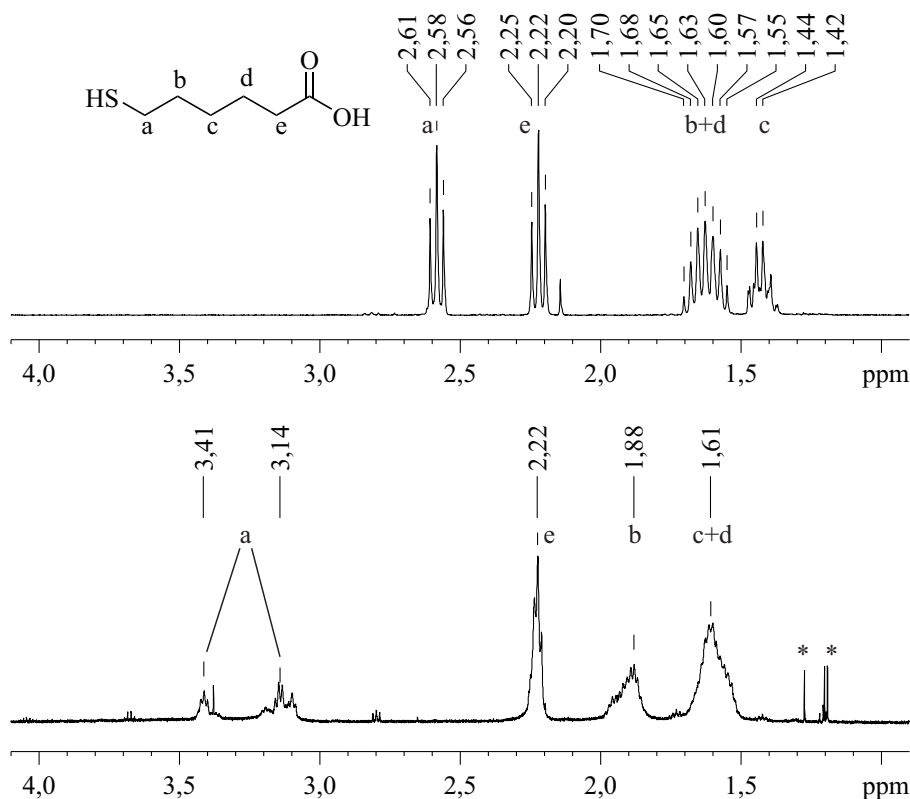


Abb. 6.21: ^1H -NMR-Spektren von freier MHS (oben, 300 MHz) und MHS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (unten, 600 MHz).

In Anlehnung an die beiden Liganden zuvor wird bestätigt, dass die Verschiebungsänderung mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche abnimmt. Das bestätigt gleichzeitig ebenfalls, dass auch die 6-Mercaptohexansäure mit der Thiol-Gruppe gebunden und radial zu dem Partikel ausgerichtet ist. Aufgrund der Länge des Liganden wäre eine cyclische Anordnung denkbar gewesen, bei der sowohl der Schwefel als auch der Sauerstoff aus der Carboxyl-Gruppe an die Gold-Oberfläche koordiniert. Dies ist nach diesen Ergebnissen jedoch auszuschließen.

Abbildung 6.22 zeigt das Korrelationsspektrum der Gold-Nanopartikel, die mit MHS stabilisiert wurden. Ähnlich der 3-Mercaptopropansäure koppeln die kleinen, am weitesten verschobenen Signale zusammen nur mit dem Signal bei 1,88 ppm, welches der Gruppe b zugeordnet wurde. Die Analyse der weiteren Kopplungen zueinander zeigt zudem, dass es sich bei dem Signal bei 2,22 ppm um die andere terminale Gruppe des Kohlenstoffgerüsts handeln muss. Dies bestätigt die Überlegungen aus dem ^1H -NMR-Spektrum, dass es sich bei dem Signal um die äußere Methylengruppe handelt, die durch ihren Abstand zum Nanopartikel elektronisch weniger beeinflusst ist.

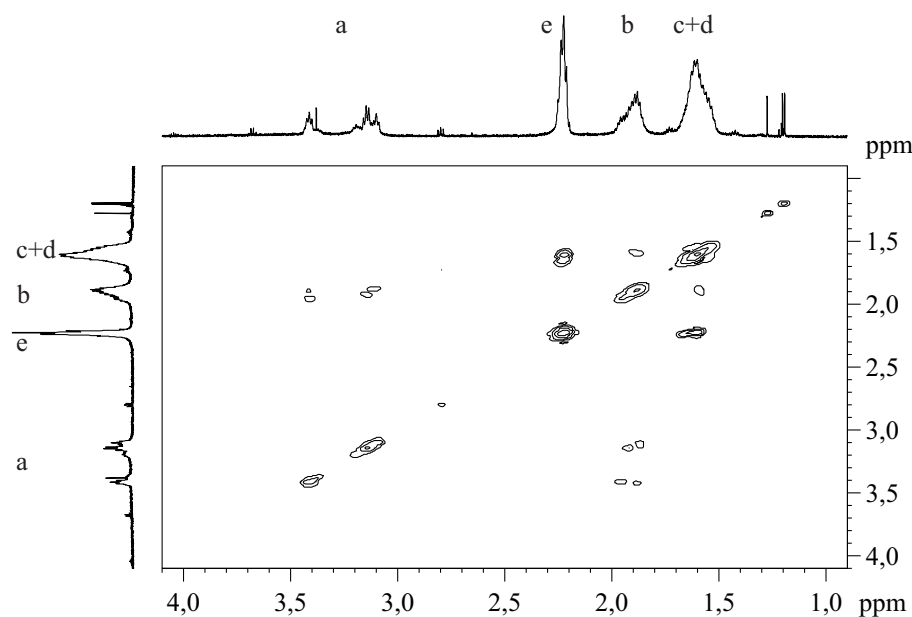


Abb. 6.22: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit MHS.

Die Messung eines HSQC-Spektrums ist in diesem System ebenfalls möglich, zeigt jedoch, dass es durch die Überlagerung der verschiedenen Methylen-Gruppen deutlich schwieriger wird, Signale zuzuordnen. Mit Ausnahme der Gruppe a koppeln die Protonen jeder CH_2 -Gruppe scheinbar mit jeweils einem Kohlenstoff-Atom. Bei der Methylen-Gruppe a lassen sich zwei verschiedene Kopplungen erkennen, die Werte von ca. 33 und 38 ppm besitzen. Ein solcher Unterschied zwischen diesen Signalen wurde zuvor auch beobachtet. Die restlichen Beobachtungen stellen einen deutlichen Unterschied zu den vorherigen Partikel-Systemen, in denen unter den Multipletts jeweils mehrere Kopplungen zu erkennen waren, dar. Eventuell sind längere Messungen mit mehr Inkrementen und mehr Scans pro Inkrement nötig, um die Auflösung dieses Spektrums zu erhöhen.

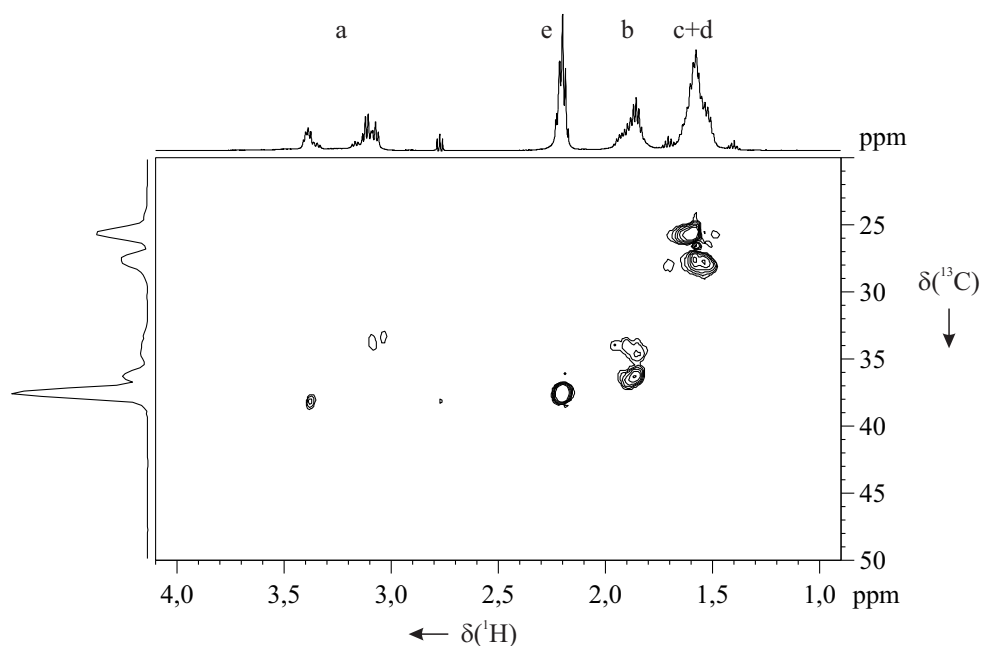


Abb. 6.23: HSQC-Spektrum von MHS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (600 MHz).

Die Messung des HMBC-Spektrums im Fall der 6-Mercaptohexansäure führt zu einem Spektrum mit relativ schlechten Signal/Rausch-Verhältnis. Jedoch ist die Kopplung des Protonensignals, das der Methylen-Gruppe e zugeordnet ist, zu einem Kohlenstoff-Signal im Bereich von 180 ppm klar zu erkennen. Des Weiteren findet man zwei weitere Kopplungen dieser Protonen, die jeweils zu den benachbarten Methylen-Gruppen gehören. Als einzige weitere signifikante Kopplung erscheint im Spektrum nur ein Signal zwischen dem Multipllett bei 1,61 ppm und 25 ppm. Eventuelle weitere Kopplungen gehen im Rauschen unter.

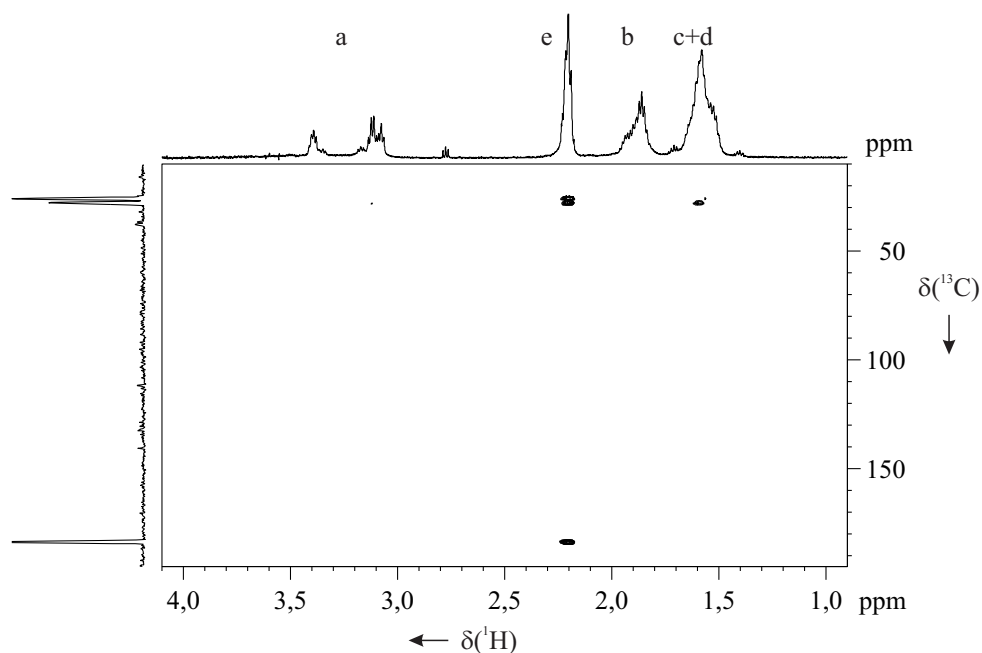


Abb. 6.24: HMBC-Spektrum von MHS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (600 MHz).

In dem System mit 6-Mercaptohexansäure ist im Gegensatz zu den vorherigen Nanopartikeln eine deutliche Plasmonenresonanz im Bereich um 513 nm zu erkennen. Somit sollten in der Probe Partikel vorhanden sein, die einen Durchmesser von über 2 nm aufweisen. Die starke Absorption im UV-Bereich wird durch die organische Hülle des Partikels hervorgerufen, da die Elektronen der Carboxyl-Gruppe unter UV-Strahlung angeregt werden können.

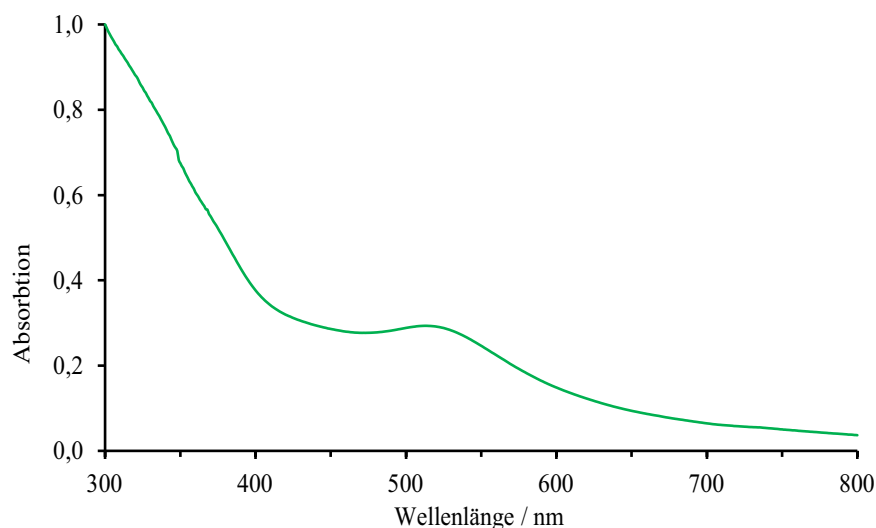


Abb. 6.25: Normalisiertes UV/vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel mit MHS.

Die Größenbestimmung der mit 6-Mercaptohexansäure stabilisierten Partikel liefert mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung einen Wert von 7 nm. Dieses Ergebnis scheint sich gut in die bisherigen Daten zu fügen, sollte aber wie zuvor erwähnt mit Vorsicht betrachtet werden. Mit der Scheibenzentrifuge wird eine Größe von 1,7 nm bestimmt. Beide Werte passen in Anbetracht der Fehlerquellen der Messmethoden gut zusammen und in das Gesamtbild der Untersuchungen. Beide Graphen der Messmethoden sind nachstehend in Abbildung 6.26 dargestellt.

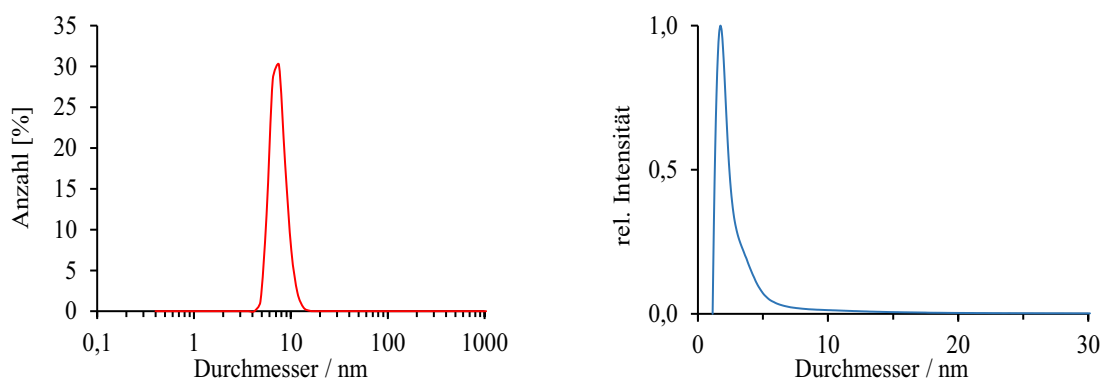


Abb. 6.26: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit MHS.

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde von einer Probe dieser Partikel ein diffusionsgewichtetes NMR-Spektrum aufgenommen. Abbildung 6.27 zeigt dieses Spek-

trum, in dem wieder zu erkennen ist, dass sich sämtliche Signale mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten bewegen. Demzufolge sind alle Moleküle, die diese Signale erzeugen, an die Partikel gebunden. Außerdem ist die Breite dieser Signale relativ klein, was auf eine schmale Größenverteilung hindeutet. Das am oberen Rand dargestellte Spektrum wurde am 500 MHz-Spektrometer aufgenommen, dessen Auflösungsvermögen signifikant schlechter ist als das des 600 MHz-Spektrometers, an dem das in Abbildung 6.21 gezeigte Spektrum aufgenommen wurde. Daher sind hier keine Aufspaltungen an den Signalen zu erkennen.

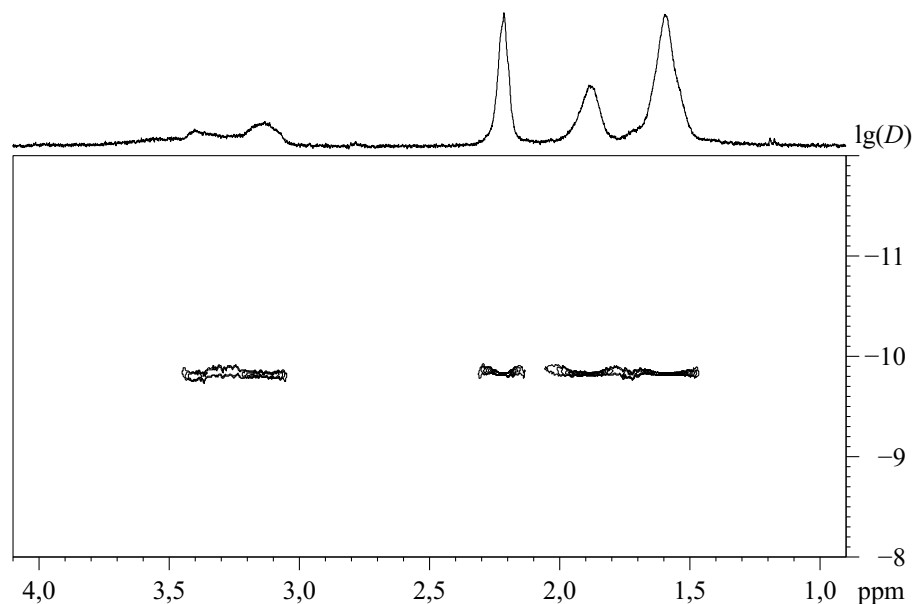


Abb. 6.27: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von MHS, koordiniert an Gold-Nanopartikel. Aus den erhaltenen Daten der Diffusionsmessung ist eine gute lineare Korrelation zwischen der Signaldämpfung und dem Gradienten zu finden. Der Graph dieser Daten ist in Abbildung 6.28 zu sehen. Für die Regressionsgerade konnten alle Signale genutzt werden. Diese Gerade hat eine Steigung von $-1,490$, woraus sich ein Diffusionskoeffizient von $1,490 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ermitteln lässt. Durch Anwenden der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit den Parametern aus Kapitel 6.1.1 errechnet man einen hydrodynamischen Durchmesser von $2,7 \text{ nm}$. Dieser Wert ist signifikant größer als der aus der DCS bestimmte Durchmesser. Dies liefert aber einen Hinweis darauf, dass die Partikel einen Durchmesser von über 2 nm besitzen, wodurch die Plasmonenresonanz erklärt werden kann. Der zu kleine Wert der Scheibenzentrifuge kann durch den zuvor beschriebenen Nachteil erklärt werden. Durch die Größe des Liganden auf dem Partikel nimmt die mittlere Dichte des Partikels ab, wodurch die Scheibenzentrifuge die Größe unterschätzt. Dass die Partikel im Gegensatz zur Mercaptoethansäure und der 3-Mercaptobenzoessäure größer sind, kann mit dem Reaktionsverhalten erklärt werden. Im sauren Milieu des Reaktionsgemisches ist die 6-Mercaptohexansäure schlechter löslich, so dass sie in Verbindung mit dem Gold teilweise ausfällt. Wird nun das Gold reduziert, so ist die lokale Konzentration an Gold recht groß, wodurch die Partikel schneller wachsen und größer werden. Dieses Problem

ließe sich umgehen, indem während der Reaktion ein basischer pH-Wert eingestellt wird. Allerdings würde dann das Gold in Form von Gold(III)-hydroxid ($\text{Au}(\text{OH})_3$) ausfallen.

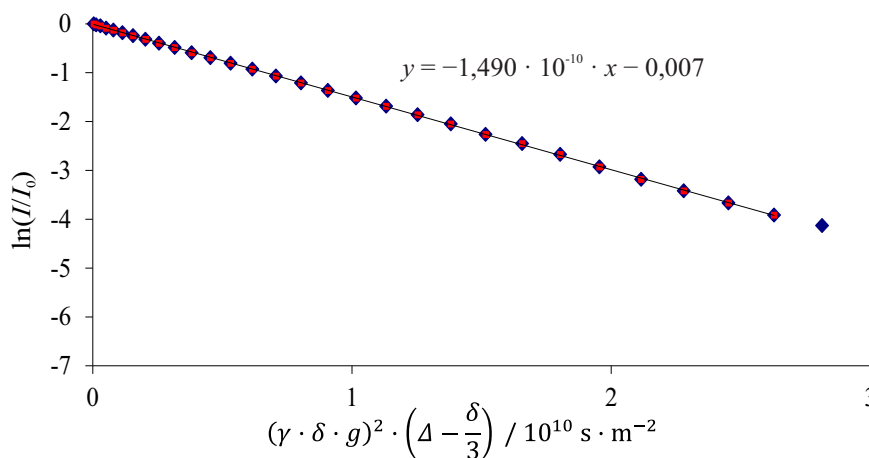


Abb. 6.28: *Stejskal-Tanner*-Plot zur Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit MHS.

In Kooperation mit dem *Ernst-Ruska*-Zentrum in Jülich wurden von den Nanopartikeln transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Leider lieferten nur zwei Proben verwertbares Bildmaterial, weil die anderen Proben nicht rein genug waren. Augenscheinlich war der Anteil an organischen Molekülen in den Proben zu hoch, weswegen keine scharfen Bilder erhalten werden konnten. Die Abbildung 6.29 zeigt zwei Bilder aus dem Transmissionselektronenmikroskop von Gold-Nanopartikeln, stabilisiert mit MHS. Für die Bestimmung der durchschnittlichen Größe wurden die Durchmesser von 35 Partikeln gemessen. Als Ergebnis wird ein Partikeldurchmesser von ca. 1,6 nm erhalten, der sich sehr gut mit den Werten der Scheibenzentrifuge und dem DOSY-Experiment deckt, da dieser nur die Größe des metallischen Kerns berücksichtigt. Mit einer angenommenen C-C-Bindungslänge von 154 pm erhält man für die Länge des Liganden bei sechs Bindungen und den Winkeln zwischen den Bindungen etwas weniger als 1 nm. Auf den Durchmesser bezogen macht die Hülle also weniger als 2 nm aus. Somit ist die Korrelation zwischen dem HR-TEM, dem DOSY-Spektrum und der DCS sehr gut.

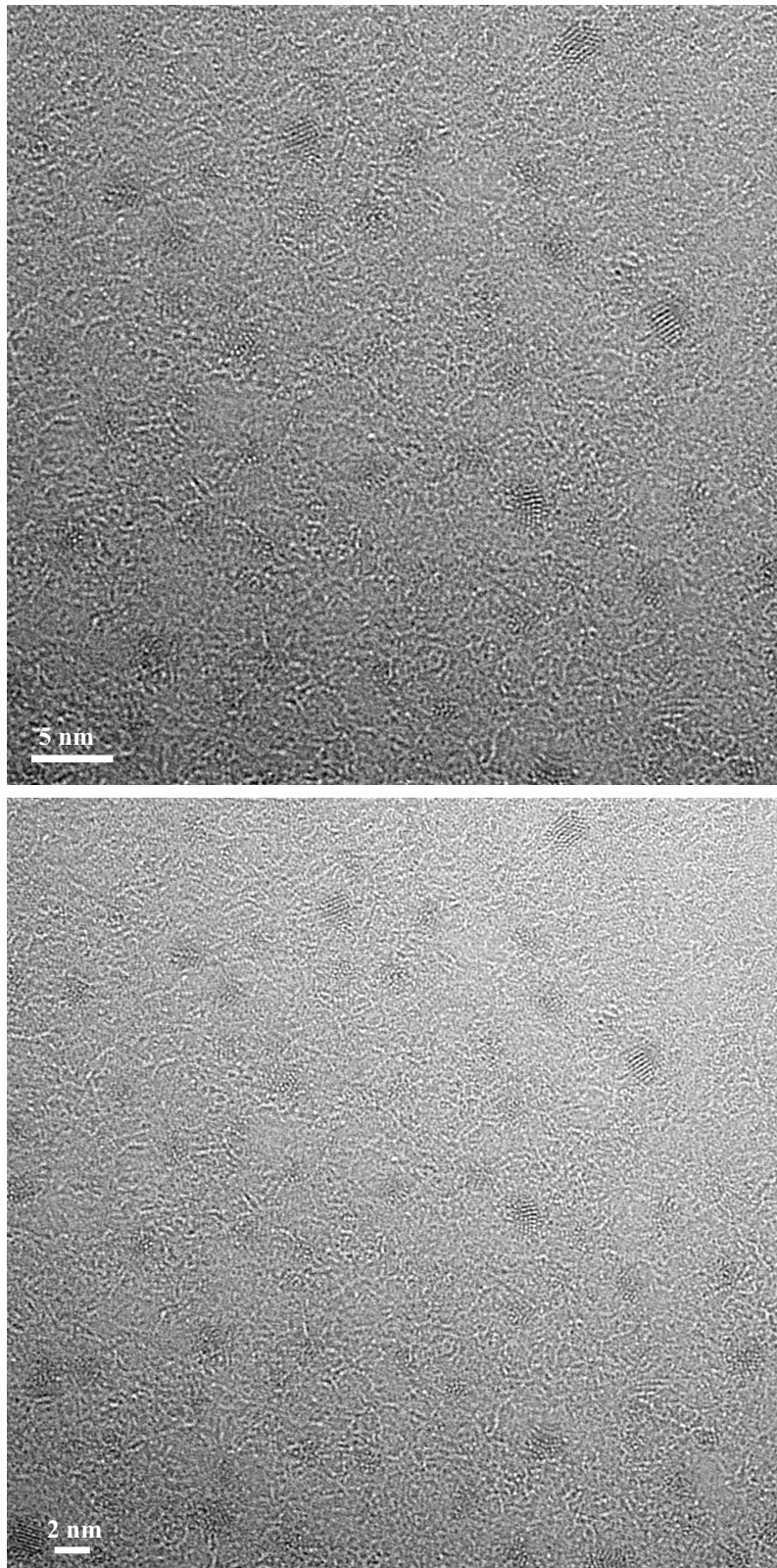


Abb. 6.29: HR-TEM-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln, stabilisiert mit MHS.

Die AAS-Ergebnisse der Dreifachbestimmung sind in Tabelle 6.8 aufgezeigt. Der durchschnittliche Goldgehalt beträgt 890 μg . Bei einer eingesetzten Goldmenge von 985 μg ergibt sich daraus eine durchschnittliche Ausbeute von 90,3 %. Der kleine Verlust an Gold kann

über das teilweise Auffallen während der Reaktion erklärt werden, wodurch kleine Teile eventuell nicht reduziert und anschließend bei der Aufreinigung entfernt wurden.

Tab. 6.8: AAS-Messergebnisse und Ausbeutebestimmungen der mit MHS stabilisierten Gold-Nanopartikel mittels AAS.

Konzentration / mg L^{-1}	Goldgehalt / μg	Ausbeute / %
85,5	855	86,8
91,7	917	93,1
89,7	897	91,1

6.1.4 Gold-Nanopartikel mit *ortho*-Mercaptobenzoessäure

Nach den aliphatischen Mercaptoalkansäuren wurde untersucht, ob auch aromatische Thiole in der Lage sind, die Gold-Nanopartikel zu stabilisieren. Außerdem sollte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie geprüft werden, ob die Effekte der *Knight*-Verschiebung ebenfalls so ausgeprägt sind. Für diese Untersuchungen wurden die Mercaptobenzoessäure-Derivate als einfachste Vertreter ausgewählt, um die Spektren möglichst übersichtlich zu halten. Als erstes sollen die Ergebnisse der *ortho*-Mercaptobenzoessäure (*o*-MBS) vorgestellt werden. Es handelt sich bei dieser Verbindung um das Schwefelanalogon zur Salicylsäure, bei dem die Hydroxyl-Gruppe am Benzolring durch eine Thiol-Gruppe ausgetauscht wurde.

Bei der Synthese der Partikel mit den aromatischen Liganden galt es zunächst die Aufreinigung zu optimieren. Erste Versuche zeigten deutlich, dass das entstehende Disulfid nicht über die Ausfällung im sauren Milieu und der anschließenden Zentrifugation entfernt werden kann, da es ebenfalls unter sauren Bedingungen schwer löslich ist. Dieser Trend nimmt von der *ortho*- über die *meta*- zur *para*-Mercaptobenzoessäure deutlich zu. Zur Entfernung der unerwünschten Nebenprodukte wurde die Dispersion auf einen basischen pH-Wert eingestellt und mit Diethylether und Toluol extrahiert. Dies führte zu einer erfolgreichen Aufreinigung im Falle der *ortho*-Mercaptobenzoessäure. Die resultierenden ^1H -NMR-Spektren der ungebundenen *o*-MBS mit Zuordnung und der Nanopartikel sind in Abbildung 6.30 gezeigt. Bei dem freien Thiol ist das typische Kopplungsmuster eines 1,2-substituierten Benzolrings zu erkennen. Dieses besteht aus zwei Dubletts (Signale a und d) und zwei Tripletts (Signale b und c). Im Fall des aromatischen Systems ist das Proton in Nachbarschaft zu der Carboxyl-Gruppe das, welches die größere chemische Verschiebung aufweist. Auch bei den aromatischen Liganden ist nach der Koordination an die Nanopartikel der Trend zu höheren Verschiebungen und verbreiterten Signalen zu erkennen. Der Effekt der Verschiebung ist im Gegensatz zu den aliphatischen Liganden mit maximal 0,75 ppm etwas schwächer ausgeprägt. Die Verbreiterung der Signale ist allerdings in einem größeren Ausmaß zu beobachten, so dass auch nach einer Messung am 600 MHz-Spektrometer keine Feinaufspaltungen erkannt werden können. Daher ist eine genaue Zuordnung der Signale nicht möglich.

Bei den Signalen zwischen 7,68 und 7,73 ppm handelt es sich um zwei Dubletts, die dem entstandenen Disulfid zuzuordnen sind. Zum Vergleich befindet sich im Anhang ein Spektrum des dargestellten Disulfids der *ortho*-Mercaptobenzoessäure in Abbildung 10.9.

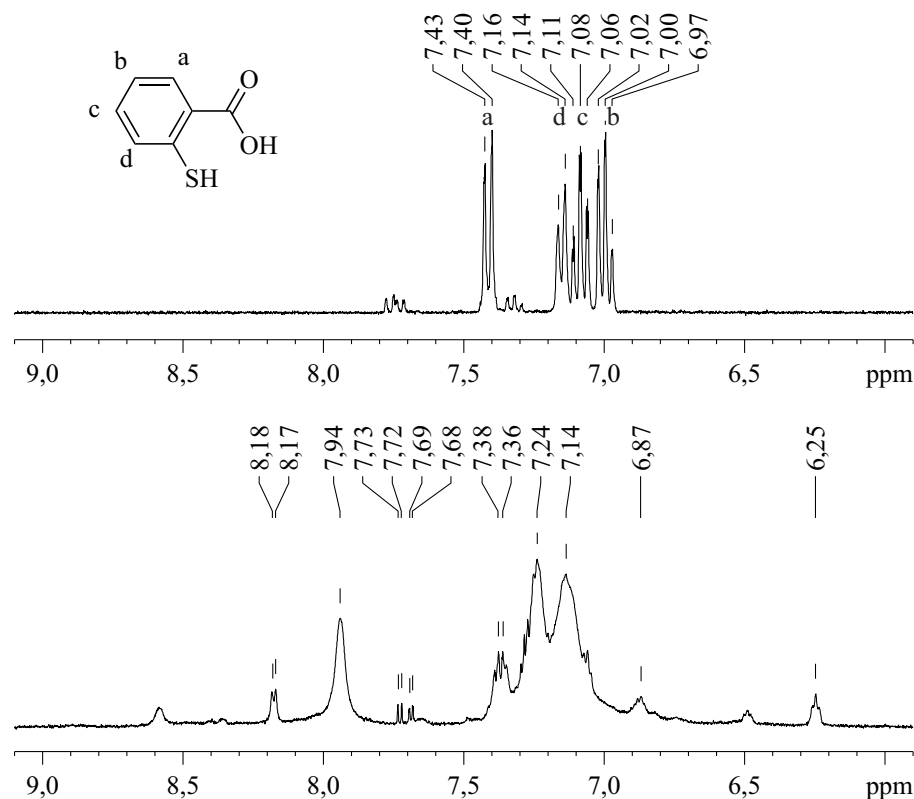


Abb. 6.30: ^1H -NMR-Spektren von freier *o*-MBS (oben, 300 MHz) und *o*-MBS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (unten, 600 MHz).

Die Messung eines COSY-Spektrums (Abb. 6.31) ergab, dass zwischen den Signalen kaum messbare Kopplungen bestehen. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist sehr schlecht, wodurch es noch schwieriger einzuschätzen ist, ob es sich um Signale handelt oder bereits das Rauschen einsetzt. Die scheinbaren Signale können aber eher als Rauschen eingestuft werden, da in diesem Spektrum die Symmetrie fehlt. Ein ^1H , ^1H -Korrelationsspektrum weist für gewöhnlich bei allen Signalen eine Spiegelsymmetrie entlang der Spektrumdiagonalen auf. Dies ist hier für einen großen Teil der Signale nicht der Fall, weswegen bezweifelt werden kann, ob es sich dabei um echte Signale handelt. Dies trifft auch auf die kleineren Signale zu, die aufgrund ihres schmalen Erscheinens eher gelösten Spezies zuzuschreiben sind.

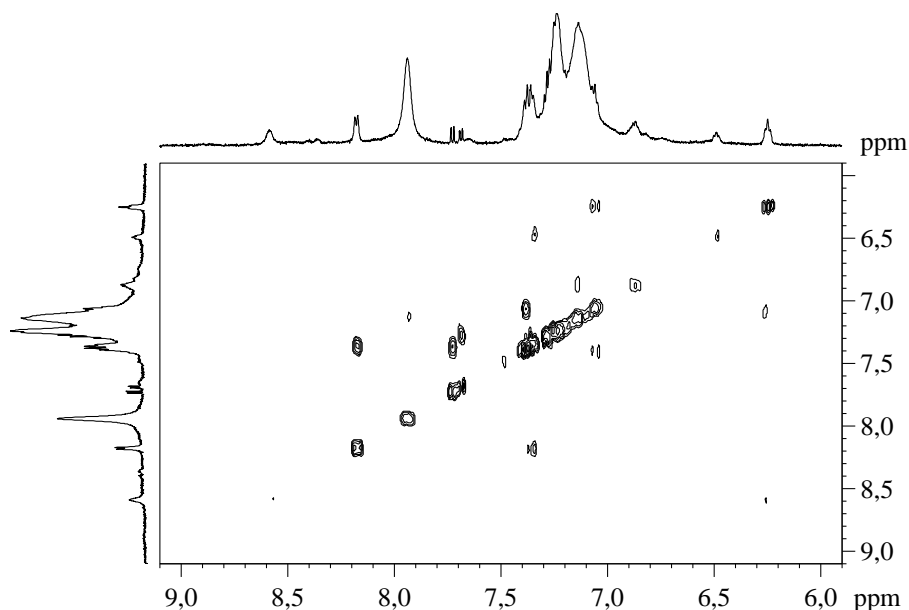


Abb. 6.31: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit *o*-MBS.

Ein Problem der Nanopartikel, die mit *o*-MBS funktionalisiert sind, ist die Stabilität. Sie neigen in relativ kurzer Zeit zur Abspaltung des Liganden als Disulfid. Infolge dessen kommt es besonders in diesem System auch schnell zum Ausfallen des Goldes als makroskopischer Feststoff. Die Carboxyl-Gruppe steht in *ortho*-Position zur Thiol-Funktion und ist damit zur Oberfläche gerichtet. Daher wäre eine sterische Abstoßung des Liganden von der Partikeloberfläche eine mögliche Ursache für die stark verringerte Stabilität. Aufgrund des Problems mit der Stabilität und der daraus folgenden zunehmenden Verunreinigung während der Messung der Probe wurde auf weitere Experimente mit diesem Liganden verzichtet. Besonders bei Messungen über längere Zeit wird das Spektrum durch das sich abspaltende Disulfid verfälscht. Da dies dann intensive scharfe Signale ergibt, werden die Signale der Partikel überlagert, oder das Signal/Rausch-Verhältnis nimmt ab, wodurch Intensität verloren geht.

Die UV/vis-Analyse der Partikel zeigt eine deutlich sichtbare Plasmonenresonanz. Die im ultravioletten Bereich auftretende Absorption wird hier durch zwei funktionelle Gruppen hervorgerufen. Beide Absorptionen gehen ineinander über und überlagern sich. Neben der Carboxyl-Gruppe verursacht auch der aromatische Ring eine starke charakteristische Absorption im ultravioletten Bereich zwischen 200 und 400 nm. Das Auftreten der Plasmonenresonanz bei etwa 500 nm liefert wieder den Hinweis darauf, dass die Nanopartikel eine Größe von über 2 nm besitzen müssen.

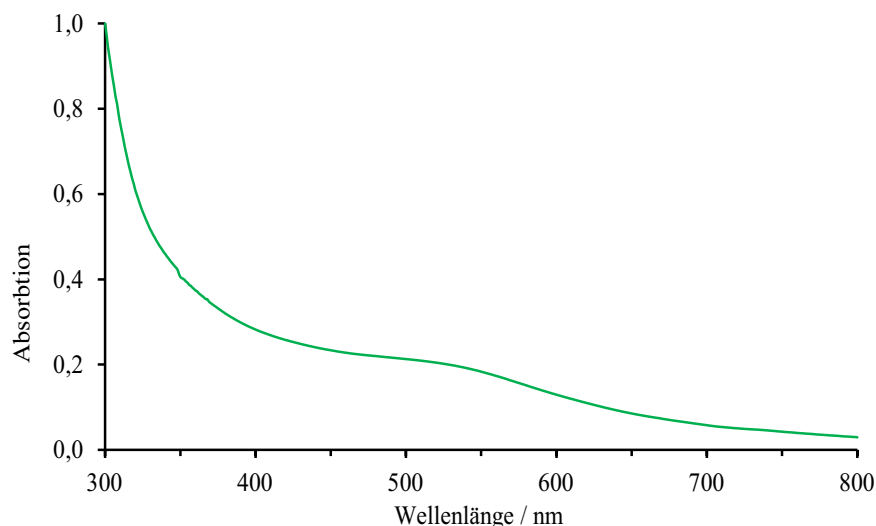


Abb. 6.32: Normalisiertes UV/vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel mit *o*-MBS.

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung wurde eine Partikelgröße von um die 38 nm erhalten. Dieser Wert ist verhältnismäßig groß und wird für weitere Betrachtung außer Acht gelassen. Ursache für diesen Wert könnten Agglomerate sein, die sich aufgrund des Problems mit der Löslichkeit gebildet haben. Darüber hinaus ergab die Bestimmung der Partikelgröße mit der differentiellen Zentrifugalsedimentation einen mittleren Wert des Partikeldurchmessers von 3,7 nm, womit die Partikel in diesem System etwas größer sind, als die Partikel mit den aliphatischen Liganden. Dies hatte sich, wie zuvor erwähnt, im UV/vis-Spektrum bereits angedeutet.

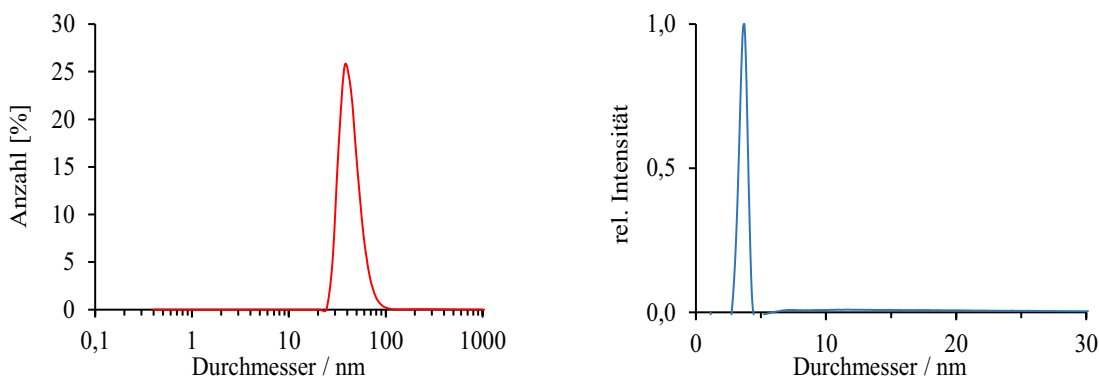


Abb. 6.33: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit *o*-MBS.

Ähnlich den vorherigen Messungen ist im DOSY-Spektrum zu erkennen, dass alle ^1H -NMR-Signale den gleichen Diffusionskoeffizienten besitzen, wobei die Signale eine signifikant breitere Verteilung besitzen als die aliphatischen Proben zuvor. Auch ist auffällig, dass sich die Signale, die dem Disulfid zugeordnet werden, ebenfalls mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten bewegen. Diese Probleme entstehen durch die zuvor erwähnte mangelhafte Stabilität dieser Partikel. Die sich abspaltenden Disulfid-Moleküle verfälschen die Messung zu stark. Das Spektrum am oberen Rand des DOSY-Spektrums wurde nach der

Messung aufgenommen. Es wurde an dieser Stelle eingefügt, da die DOSY-Signale zwischen 7,8 und 7,2 ppm sonst nicht zu erklären gewesen wären. Vor der Messung wurden die Signale des Disulfids noch nicht detektiert. Die Abspaltung geschah somit im Laufe der Messung.

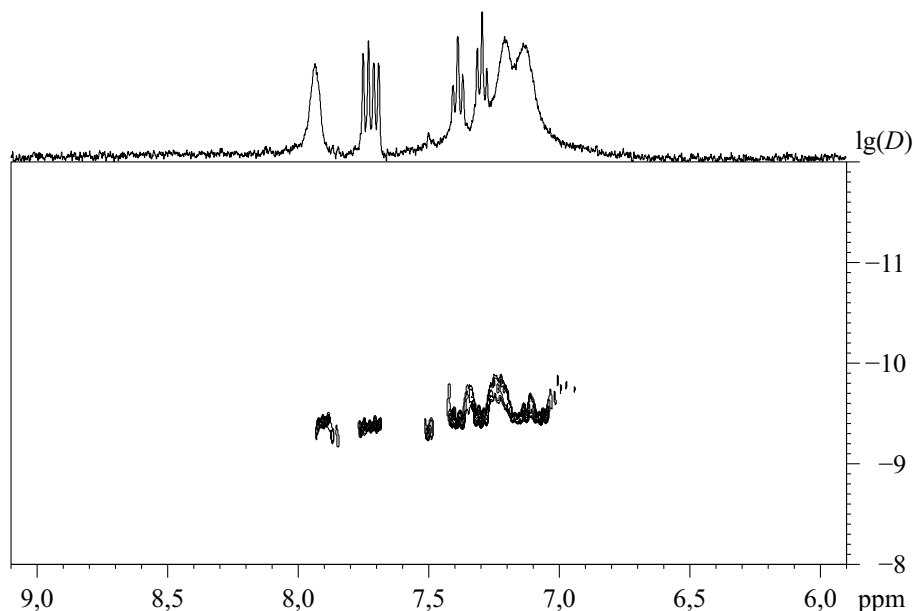


Abb. 6.34: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von *o*-MBS, koordiniert an Gold-Nanopartikel.

Die Auftragung der DOSY-Daten in einem *Stejskal-Tanner*-Plot führte zu einer gut korrelierenden Gerade über die erste Hälfte der Signale. Aus der Steigung lässt sich ein Diffusionskoeffizienten von $3,582 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ermitteln, womit sich durch Einsetzen in die *Stokes-Einstein*-Gleichung eine Partikelgröße von nur 1,0 nm ergibt. Dieser Wert fällt vollkommen aus der Reihe, was damit zu begründen ist, dass durch Überlagerung der Partikel-Signale mit den Signalen des gebildeten Disulfids nur ein gemittelter Wert für den Diffusionskoeffizienten erhalten werden konnte. Da die Messungen zeitlich lange dauern, spaltet sich währenddessen eine zu große Menge an Disulfid ab. Eine Verkürzung der Messzeit führte jedoch zu nicht ausreichenden Signalintensitäten, so dass durch das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis keine Ergebnisse erzielt werden konnten. Somit ist dieser erhaltene Wert als stark fehlerbehaftet zu beurteilen. Die *ortho*-Mercaptobenzoessäure ist somit der einzige Ligand der Untersuchungen, dessen Nanopartikel nicht über ein DOSY-Spektrum quantitativ charakterisiert werden konnten.

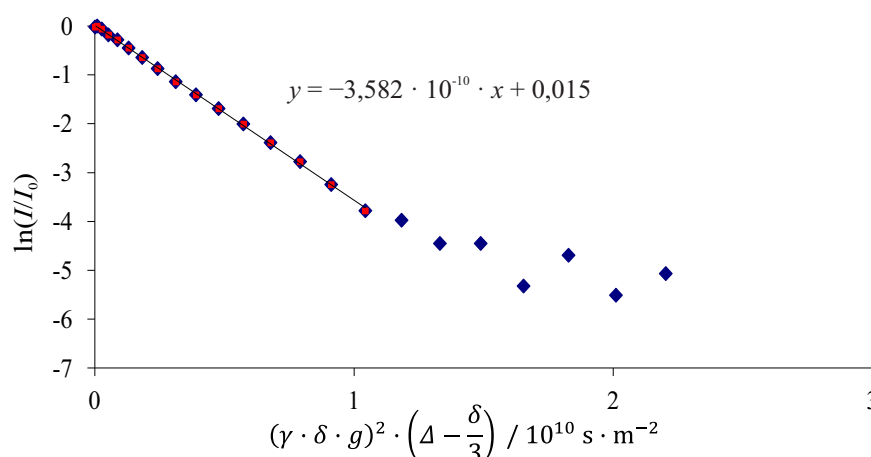


Abb. 6.35: *Stejskal-Tanner*-Plot zur Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit *o*-MBS.

Die erhaltenen Ausbeuten der mit *o*-MBS stabilisierten Gold-Nanopartikel zeigen eine relativ starke Abweichung zueinander. Im Mittel wird ein Goldgehalt von $857 \mu\text{g}$ gemessen. Daraus errechnet sich eine Ausbeute von 87 %, die nur unwesentlich niedriger als bei der aliphatischen Liganden ist. Die mitunter großen Ausbeuteverluste lassen sich durch das Ausfallen während der Reaktion erklären. Die Löslichkeit des Liganden ist im sauren Milieu sehr schlecht, weswegen er ausfällt und in Verbindung mit Gold als Gold-Thiolat-Komplex dieses der Reduktion entzieht. Dadurch werden die Partikel zum einen größer wie bei der 6-Mercaptohexansäure, jedoch ist die Löslichkeit der *ortho*-Mercaptobenzoessäure signifikant schlechter. Beim anschließenden Wasch- und Extraktionsvorgang kann der Komplex dann entfernt werden.

Tab. 6.9: AAS-Messergebnisse und Ausbeutebestimmungen der mit *o*-MBS stabilisierten Gold-Nanopartikel mittels AAS.

Konzentration / mg L^{-1}	Goldgehalt / μg	Ausbeute / %
87,1	871	88,4
77,3	773	78,5
92,7	927	94,1

6.1.5 Gold-Nanopartikel mit *meta*-Mercaptobenzoessäure

Als zweites aromatisches Derivat wurde die *meta*-Mercaptobenzoessäure (*m*-MBS) zur Stabilisierung der Nanopartikel eingesetzt. Ihre Löslichkeit ist schlechter als beim *ortho*-Derivat, was sich auf die Ergebnisse auswirkt. Bei der Aufreinigung des Liganden muss wie zuvor bei der *o*-MBS die Dispersion mit Ether und Toluol extrahiert werden, damit das gebildete Disulfid entfernt wird.

Das obere Spektrum in Abbildung 6.36 zeigt die freie *meta*-Mercaptobenzoessäure, bei der es sich um ein 1,3-substituiertes Benzol-Derivat handelt, inklusive einer Zuordnung der Signale. Damit ergibt sich als Kopplungsmuster ein Triplett (Signal c), zwei Dubletts (Signale b und d) und ein Singulett (Signal a), welche jeweils eine signifikante Feinaufspaltung besitzen.

An die Nanopartikel gebunden, ergibt sich eine Vielzahl an Signalen, an welchen trotz der Messung an einem 600 MHz-Spektrometer keine Kopplungen mehr erkannt werden können. Wie in den Beispielen zuvor haben die Signale mit einer Ausnahme auch hier eine größere chemische Verschiebung. Auch sind alle Signale wieder stark verbreitert. Damit können wie zuvor beim *ortho*-Derivat keine aussagekräftigen Zuordnungen gemacht werden.

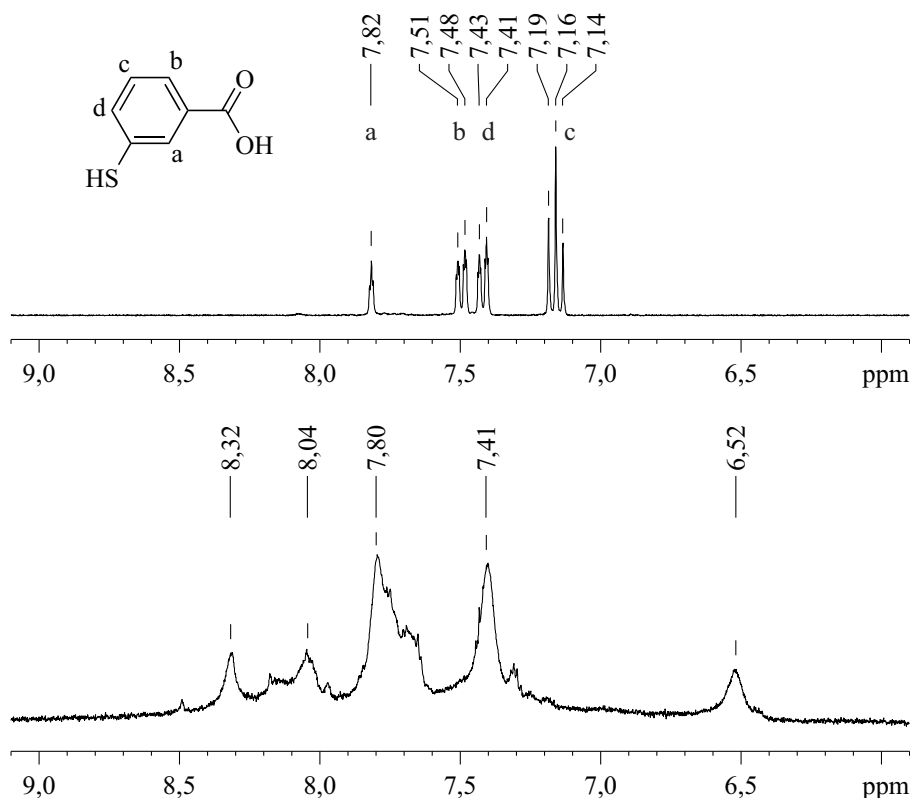


Abb. 6.36: ^1H -NMR-Spektren von freier *m*-MBS (oben, 300 MHz) und *m*-MBS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (unten, 600 MHz).

Trotz ähnlicher Ergebnisse im ^1H -NMR-Spektrum wie zuvor bei der den Nanopartikeln mit *o*-MBS wurde ein COSY-Spektrum der Nanopartikel mit *m*-MBS aufgenommen (Ab-

bildung 6.37). Zwischen den Signalen konnten auch in diesem Fall keine Kopplung detektiert werden. Die Kreuzpeaks, die erkennbar sind, zeigen ebenfalls keine Symmetrie zur Spektrumdiagonalen, weswegen auch in diesem System zu bezweifeln ist, dass es sich um echte Signale handelt. Somit ist auch der Zustand dieses Liganden auf dem Partikel an dieser Stelle unklar.

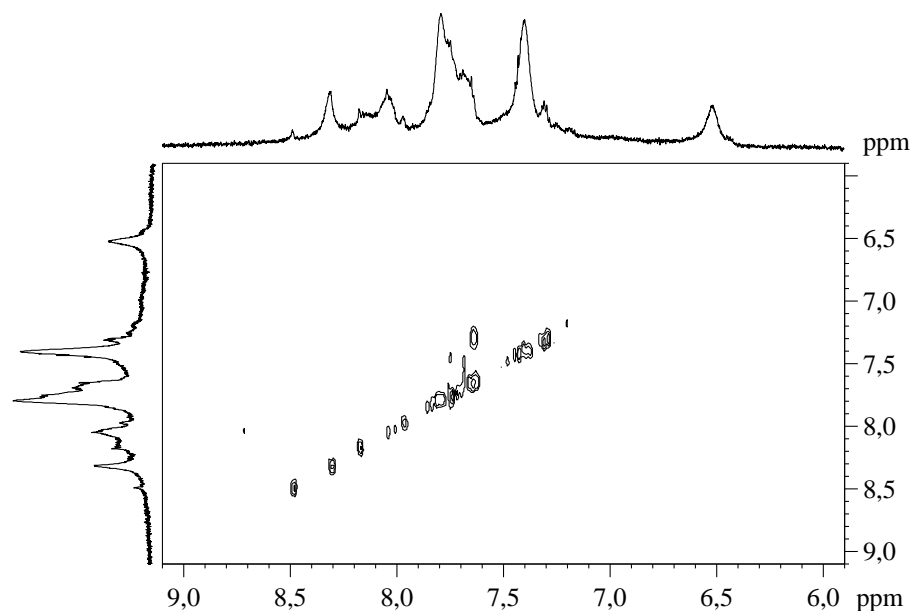


Abb. 6.37: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit *m*-MBS.

Aufgrund der ähnlich großen Probleme mit der Stabilität wurden keine weiteren NMR-Experimente mit diesem Liganden durchgeführt, da in diesem Fall ebenso das Disulfid als dominante Spezies auftrat und die Signale der an den Nanopartikel koordinierten Liganden überlagert hat. Außerdem wäre zu erwarten, dass bei einer solchen Überlagerung der ^1H -NMR-Signale die Signale des ^{13}C -Kohlenstoffs ähnlich stark überlagert vorliegen. Daher hätte es sicherlich auch keine weiteren Erkenntnisse über dieses Systems gebracht, ein HSQC- oder HMBC-Spektrum aufzunehmen.

Das sehr ähnliche Verhalten dieser Partikel setzt sich auch bei der Messung des UV/vis-Spektrums fort. Das Auftreten einer Plasmonenresonanz in Abbildung 6.38 bedeutet, dass die Partikel wie beim *ortho*-Derivat einen Durchmesser von über 2 nm besitzen. Die zu erkennende starke Absorption im UV-Bereich wird wie zuvor bei der *o*-MBS von der Carboxyl-Gruppe und dem aromatischen Ring verursacht.

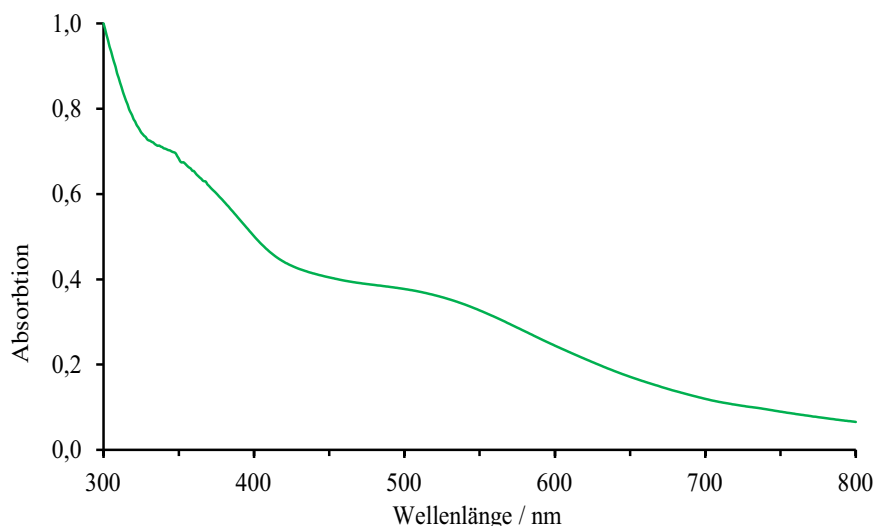


Abb. 6.38: Normalisiertes UV/vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel mit *m*-MBS.

Die Analyse der Partikelgröße mit der dynamischen Lichtstreuung ergab einen Wert um die 32 nm. Damit gleicht die *m*-MBS in diesem Ergebnis ebenfalls der *o*-MBS, was bedeutet, dass dieser Wert nicht sonderlich aussagekräftig ist. Das Ergebnis der differentiellen Zentrifugalsedimentation beträgt 3,0 nm, womit diese Partikel in diesem System etwas kleiner sind als zuvor mit *o*-MBS. Der größere Durchmesser im Vergleich zu den aliphatischen Systemen entspricht nach dem UV/vis-Spektrum den Erwartungen.

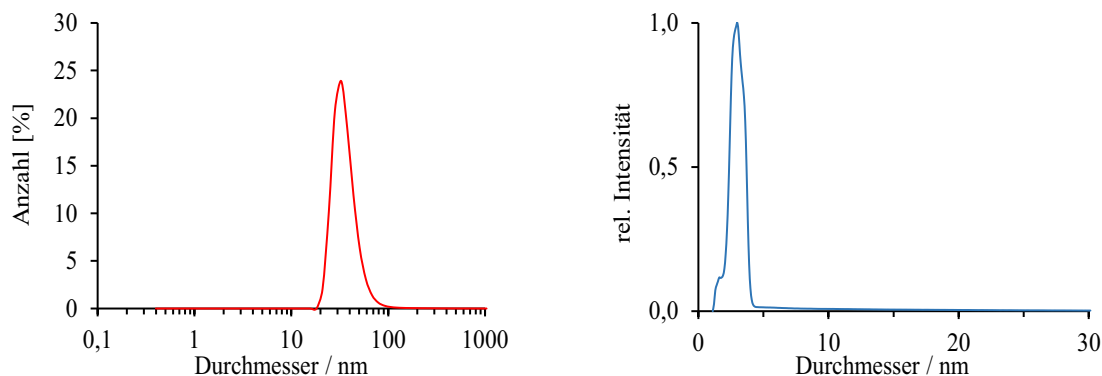


Abb. 6.39: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit *m*-MBS.

Im Vergleich mit den bisherigen Daten verhalten sich die beiden aromatischen Thiole bislang nahezu identisch. Jedoch war es trotz der vorherigen Probleme in den NMR-Spektren möglich, ein DOSY-Spektrum der mit *m*-MBS stabilisierten Nanopartikel aufzunehmen (Abbildung 6.40). Es ist zu erkennen, dass sich alle Moleküle mit annähernd gleichem Diffusionskoeffizienten bewegen. Auch wenn sie im gezeigten Spektrum nicht zu erkennen sind, zeigt das DOSY doch, dass das Disulfid in der Probe vorhanden ist. Die Bereiche der Signale die größere Diffusionskoeffizienten zeigen, stimmen genau mit den Verschiebungen des Disulfids überein. Um das hervorzuheben ist im Anhang in Abbildung 10.10 ein Spektrum des Disulfids der *meta*-Mercaptobenzoessäure dargestellt. Dadurch werden

die erhaltenen Werte für den Diffusionskoeffizienten leicht verfälscht sein. Aber auch ohne diese Abweichungen sind die Signale des DOSY-Spektrums breit und deuten somit eine größere Verteilung der Diffusionskoeffizienten an.

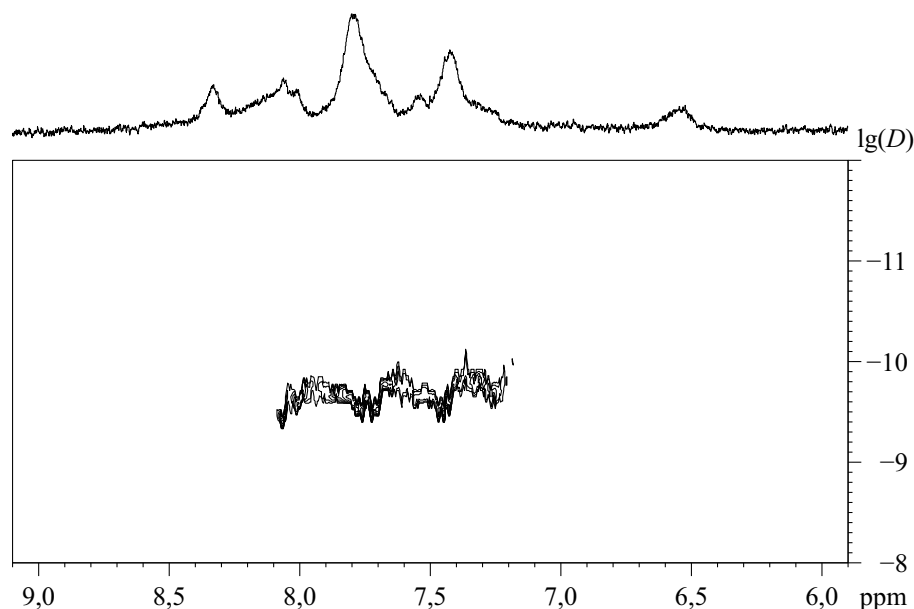


Abb. 6.40: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von *m*-MBS, koordiniert an Gold-Nanopartikel.

Die Auftragung der Daten in einem *Stejskal-Tanner*-Plot (Abbildung 6.41) zeigt wie erwartet, dass zwei verschiedene Regressionsgeraden zu betrachten sind, da die Signale eine Änderung der Steigung erfahren. Aus der ersten Steigung ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von ca. $2,009 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ergibt eingesetzt in die *Stokes-Einstein*-Gleichung einen Partikeldurchmesser von ca. 2 nm. Dieser ist im Vergleich mit der Scheibenzentrifuge kleiner, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass hier möglicherweise durch das Disulfid verfälscht wurde, da sich der Signal-Anteil des Disulfids schneller abbaut als der der Nanopartikel. Im Bereich der zweiten Steigung ist das Signal des Disulfids schätzungsweise abgeklungen, weswegen hier ein Diffusionskoeffizienten von $1,307 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten wird. Daraus wird ein hydrodynamischer Durchmesser von 3,1 nm errechnet. Dieser Wert, wenn auch immer noch eventuell etwas verfälscht, ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Scheibenzentrifuge. Damit entsprechen diese Werte den Beobachtungen des DOSY-Spektrums.

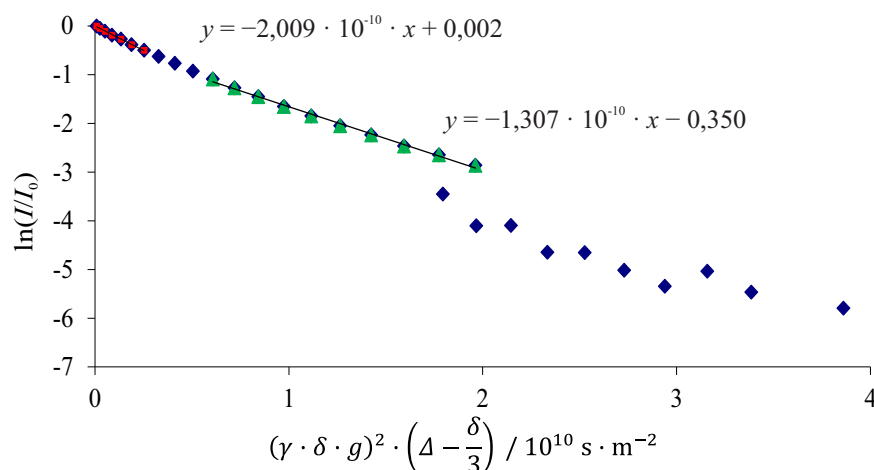


Abb. 6.41: *Stejskal-Tanner*-Plot zur Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit *m*-MBS.

Bei der Ausbeutebestimmung dieses Systems fällt ein deutlicher Verlust von Gold auf. Der durchschnittliche Gold-Gehalt lag nur noch bei etwa 812 μg , was einer Ausbeute von 82,5 % entspricht. Auch hier liegt die Erklärung wie zuvor in der schlechten Löslichkeit des Liganden. In der leicht sauren Reaktionslösung fällt dieser aus und kann somit nicht zur Stabilisierung genutzt werden. Damit bleibt ein Teil des Goldes in Form des Gold-Thiolat-Komplexes zurück, welcher dann bei der Ether-Extraktion entfernt wird.

Tab. 6.10: AAS-Messergebnisse und Ausbeutebestimmungen der mit *m*-MBS stabilisierten Gold-Nanopartikel mittels AAS.

Konzentration / mg L^{-1}	Goldgehalt / μg	Ausbeute / %
84,3	843	85,6
77,6	776	78,8
81,8	818	83,0

6.1.6 Gold-Nanopartikel mit *para*-Mercaptobenzoessäure

Die *para*-Mercaptobenzoessäure (*p*-MBS) ist ein 1,4-substituierter Benzolring und stellt das dritte aromatische Derivat zur Stabilisierung von Gold-Nanopartikeln dar. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 6.42 oben) werden zwei Dubletts bei 7,58 und 7,41 ppm detektiert. Die Protonen in Nachbarschaft zur Carboxyl-Gruppe weisen hier den größeren Wert für die chemische Verschiebung auf. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Liganden und des als Nebenprodukt entstehenden Disulfids (vgl. Abbildung 10.11 im Anhang) ist eine Aufreinigung der so dargestellten Nanopartikel eine Herausforderung. Auch durch die Extraktion mit Ether und Toluol konnte das Disulfid nicht vollständig entfernt werden. Die Messung eines ^1H -NMR-Spektrums der stabilisierten Nanopartikel (Abb. 6.42 unten) ergab einen signifikanten Unterschied zu allen vorherigen Messungen. Zwar sind die neuen Signale stark verbreitert, jedoch besitzen sie eine kleinere chemische Verschiebung. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da immer davon auszugehen ist, dass die Signale in die andere Richtung verschoben sind. Aufgrund fehlender Vergleichsmöglichkeiten kann die Richtigkeit dieses Verhaltens nicht eingeschätzt werden.

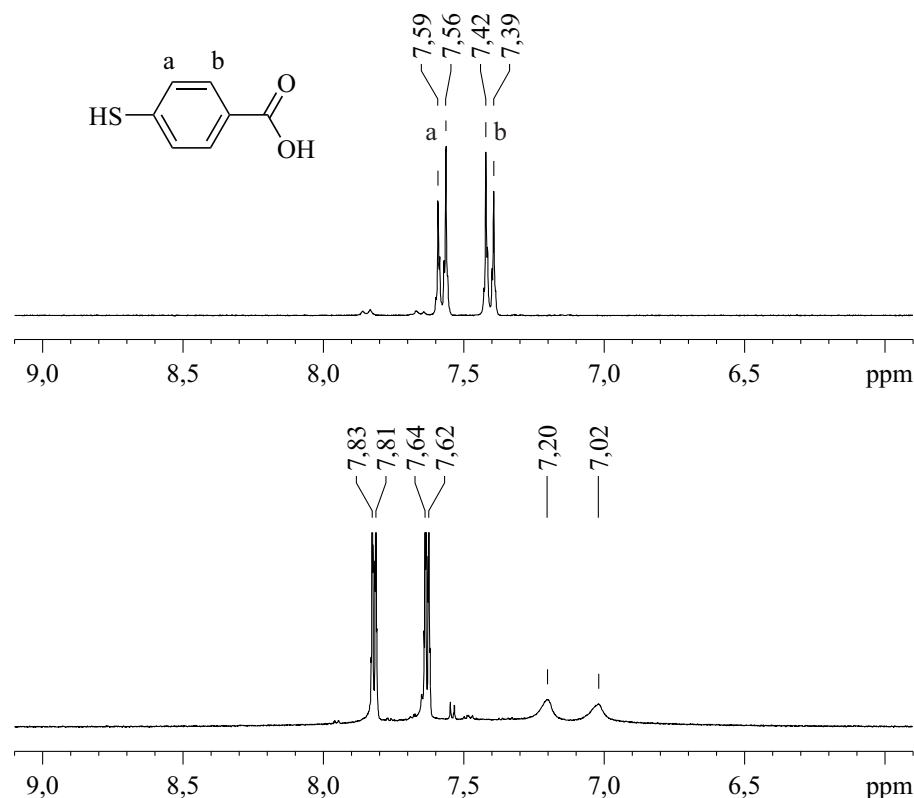


Abb. 6.42: ^1H -NMR-Spektren von freier *p*-MBS (oben, 300 MHz) und *p*-MBS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (unten, 600 MHz).

Im COSY-Spektrum in Abbildung 6.43 verhält sich die *para*-Mercaptobenzoessäure wie die zuvor betrachteten, aromatischen Derivate. Es lässt sich bestenfalls die Andeutung einer Kopplung zwischen den breiten Signalen erkennen. Zwischen den scharfen Signalen, die dem Disulfid zugeordnet wurden, sind dagegen deutliche Kopplungen zu erkennen. Auch

für die *para*-Mercaptobenzoessäure wurden aufgrund dieser Befunde keine vertiefenden NMR-Experimente durchgeführt, denn die Verunreinigungen in Form des Disulfids ließen sich nicht entfernen und würden anschließende Experimente stören.

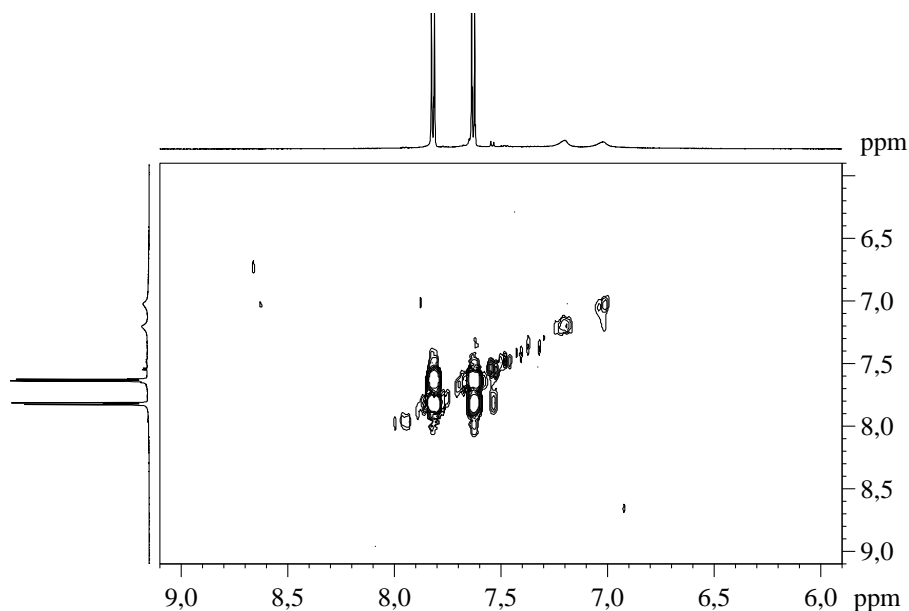


Abb. 6.43: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit *p*-MBS.

Im gemessenen UV/vis-Spektrum sind die gleichen Beobachtungen zu machen wie in den Fällen der anderen Benzoessäure-Derivate. Die gefundene Plasmonenresonanz im Bereich um 540 nm spricht erneut für etwas größere Nanopartikel, während die starke Absorption im ultravioletten Bereich durch die funktionellen Gruppen der Liganden hervorgerufen werden.

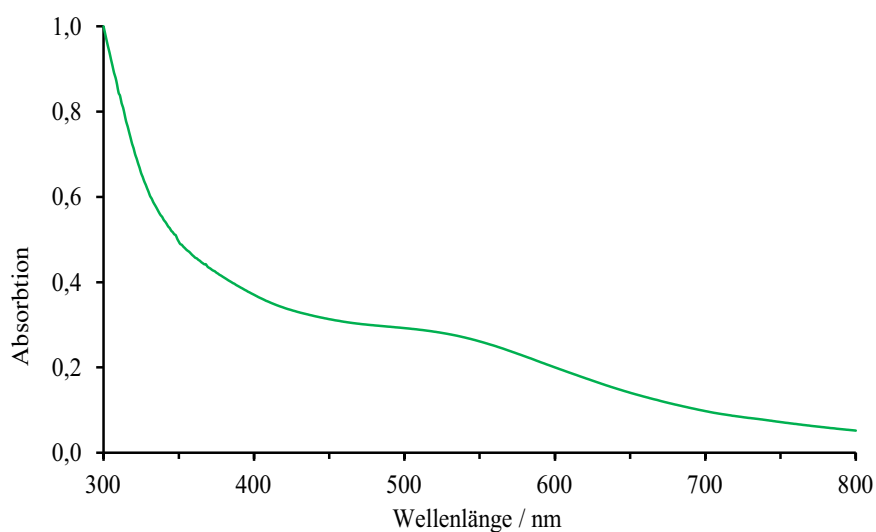


Abb. 6.44: Normalisiertes UV/vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel mit *p*-MBS.

Auch bei der Bestimmung der Partikelgröße gibt es gute Übereinstimmungen mit den vorherigen, aromatischen Liganden. So ergab die die Messung mit der dynamischen Licht-

streuung eine mittlere Größe von 37 nm, wohingegen die differentielle Zentrifugalsedimentation einen Wert von 4,2 nm ausgab. Beide Graphen sind in Abbildung 6.45 gezeigt.

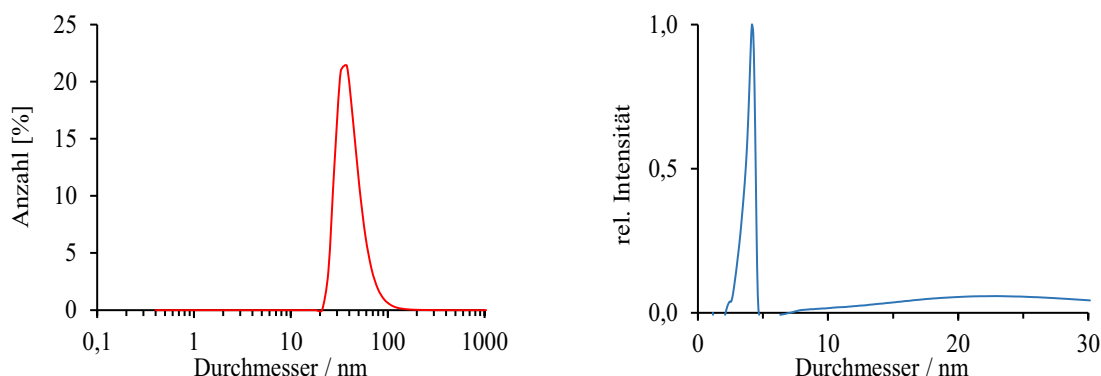


Abb. 6.45: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit *p*-MBS.

Der Versuch, ein DOSY-Spektrum aufzunehmen, hatte nur bedingt Erfolg. Wie im Spektrum in Abbildung 6.46 zu erkennen ist, weisen die Signale, die ursprünglich dem Disulfid zugeordnet wurden, einen deutlich größeren Diffusionskoeffizienten auf. Aber im Untergrund dieser beiden Signale scheinen noch weitere, sehr breite Signale zu liegen. Die breiten Signale, die mutmaßlich den Partikeln zugeschrieben werden können, weisen in dieser Probe eine signifikant geringere Intensität auf.

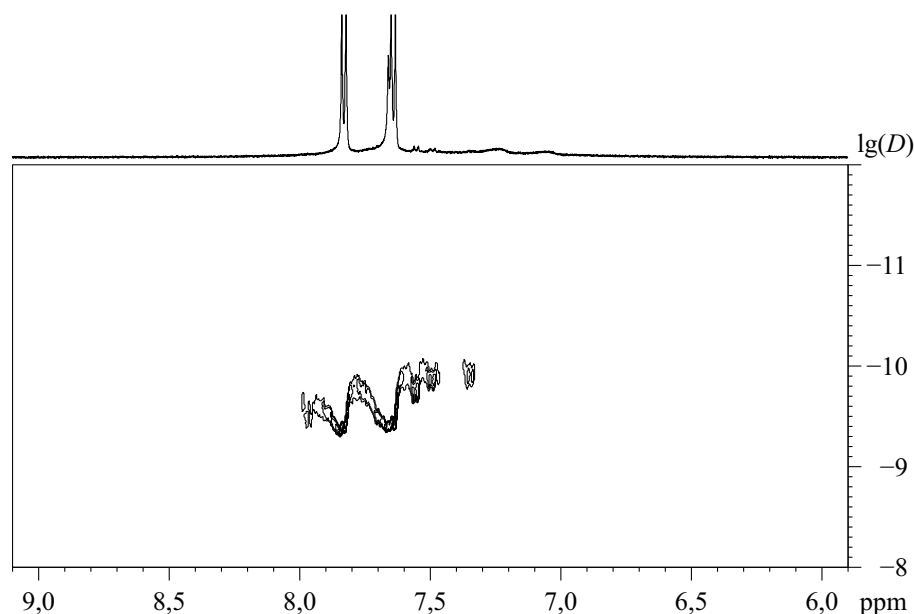


Abb. 6.46: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von *p*-MBS, koordiniert an Gold-Nanopartikel.

Wie mit Blick auf das DOSY-Spektrum zu erwarten war, führt die Auftragung der Daten auch hier zu zwei Diffusionskoeffizienten, die sich aber deutlicher unterscheiden als bei der *m*-MBS zuvor. Aus der Steigung der ersten Gerade leitet sich ein Diffusionskoeffizient von $1,969 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ab. Der so errechnete hydrodynamische Durchmesser beträgt 2,0 nm

und wäre damit wieder kleiner, als das Ergebnis der DCS angibt. Nach dem Abklingen des ersten Signals, welches durch das Disulfid hervorgerufen wird, ergibt sich eine zweite Gerade mit deutlich abweichender Steigung. Als zweiten Diffusionskoeffizient erhält man so einen Wert von $0,907 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Daraus errechnet sich ein hydrodynamischer Partikeldurchmesser von 4,4 nm. Dieser Wert würde sehr gut zu dem erhaltenen Wert der differentiellen Zentrifugalsedimentation passen, jedoch ist er wegen des Aussehens des Spektrums eher als fehlerhaft einzustufen.

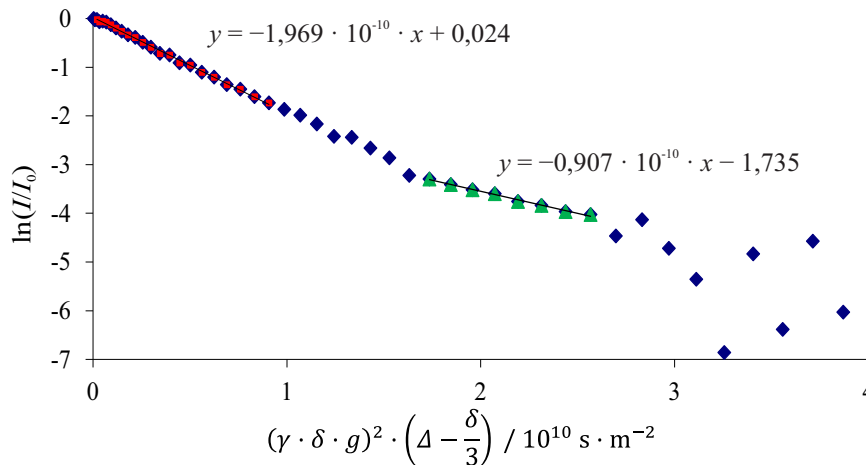


Abb. 6.47: *Stejskal-Tanner-Plot* zur Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit *p*-MBS.

Die *p*-MBS ist der zweite Ligand, bei dem es gelang, in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich ein hochaufgelöstes Bild mit dem Transmissionselektronenmikroskop anzufertigen. Die beiden Bilder in Abbildung 6.48 zeigen Partikel mit einer Größe von 2–5 nm. Durch die Größenbestimmung von 35 Partikeln lässt sich eine durchschnittliche Größe von 3,7 nm bestimmen. Schätzt man für die Länge des Liganden auch hier etwas weniger als 1 nm ab, und betrachtet den systematischen Fehler der Scheibenzentrifuge durch die Abweichung der Dichte, passen diese Werte sehr gut zueinander.

Auf der unteren Aufnahme ist zu erkennen, dass der große Partikel am unteren Bildrand einkristallin zu sein scheint, während man bei den anderen teilweise Korngrenzen erkennen kann. Diese Nanopartikel sind also mehrheitlich nicht einkristallin, sondern stellen trotz ihrer geringen Größe verzwillingte Kristalle dar. Diese Beobachtung ist in der Literatur bei Gold- als auch Silber-Nanopartikeln bekannt.^[185,190,191]

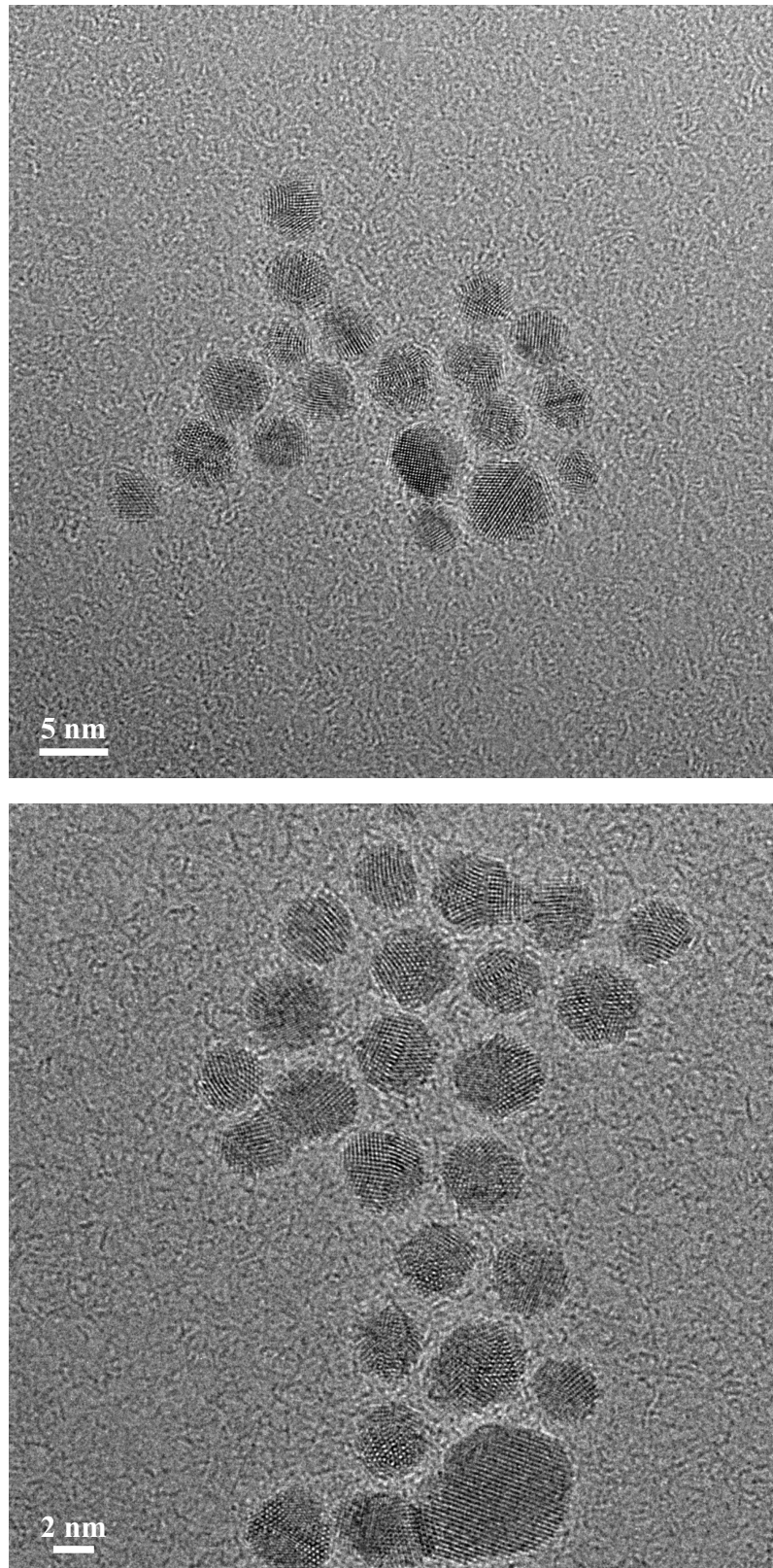


Abb. 6.48: HR-TEM-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln, stabilisiert mit *p*-MBS.

Der Effekt der schlechten Löslichkeit bei der *p*-MBS spiegelt sich auch in den Ausbeuten wider. Dabei bestätigt sich der Trend, dass eine schlechtere Löslichkeit des Liganden zu einer geringeren Partikelausbeute führt. Im Durchschnitt lag der Gold-Gehalt bei lediglich

778 μg . Die daraus errechnete durchschnittliche Ausbeute an Gold-Nanopartikeln betrug 79,0 %.

Tab. 6.11: AAS-Messergebnisse und Ausbeutebestimmungen der mit *p*-MBS stabilisierten Gold-Nanopartikel mittels AAS.

Konzentration / mg L^{-1}	Goldgehalt / μg	Ausbeute / %
71,8	718	72,9
79,5	795	80,7
82,2	822	83,5

6.1.7 Gold-Nanopartikel mit *para*-(Mercaptomethyl)-benzoesäure

Nach den Ergebnissen der aliphatischen Liganden und der Mercaptobenzoessäure-Derivate sollte mit der *para*-(Mercaptomethyl)-benzoesäure *p*-MMBS eine Verbindung verwendet werden, die für die NMR-Spektroskopie beide Eigenschaften vereint. Zwischen dem aromatischem Benzolring und der Thiol-Funktion befindet sich hier noch eine CH₂-Gruppe. Des Weiteren verfügt sie in *para*-Position über eine Carboxyl-Gruppe, die bei Deprotonierung für die Stabilisierung der Nanopartikel benutzt wird.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Edukts lassen sich das Singulett der Methylen-Gruppe bei 3,74 ppm und zwei Dubletts bei 7,42 und 7,82 ppm erkennen (Vgl. Abbildung 6.49 oben). Die Probe, die die Nanopartikel enthält, liefert ein NMR-Spektrum, das von den intensiven Signalen her nahezu identisch ist (vgl. Abbildung 6.49 unten). Diese Beobachtung ist unerwartet, da für die Methylen-Gruppe durch die erwartete Disulfid-Bildung eine signifikant abweichende chemische Verschiebung auftreten sollte (vgl. Tabelle 6.1). Abgeschätzt mit einer Inkrement-Rechnung würde ein um 0,45 ppm höherer Wert für die Methylen-Gruppe zu erwarten sein.^[180] Für das fehlende Signal der Nanopartikel sei folgende Überlegung als Begründung gegeben. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der aliphatischen Liganden lässt sich der Wert für die chemische Verschiebung abschätzen. In vorherigen Messungen lag die Verschiebungsänderung für die Methylen-Gruppen in der Nähe der Gold-Oberfläche bei ca. 0,8–0,9 ppm. Daraus errechnet sich für die eine chemische Verschiebung für die Methylen-Gruppe der an die Partikel koordinierten *p*-MMBS von ca. 4,5–4,6 ppm. Dieses Signal würde somit sehr nah am Wasser-Signal liegen und eventuell überlagert werden. Durch die Unterdrückung des selbigen würde es dann ebenfalls unterdrückt werden. Im aromatischen Bereich des Spektrums fällt auf, dass die Basislinie nicht gerade verläuft. Das legt die Vermutung nahe, dass hier eventuell ähnlich breite Signale wie zuvor bei den anderen aromatischen Liganden überlagert werden. Diese würden dann kaum durch die *Knight*-Verschiebung beeinflusst werden, was in den aromatischen Systemen zuvor ähnlich war.

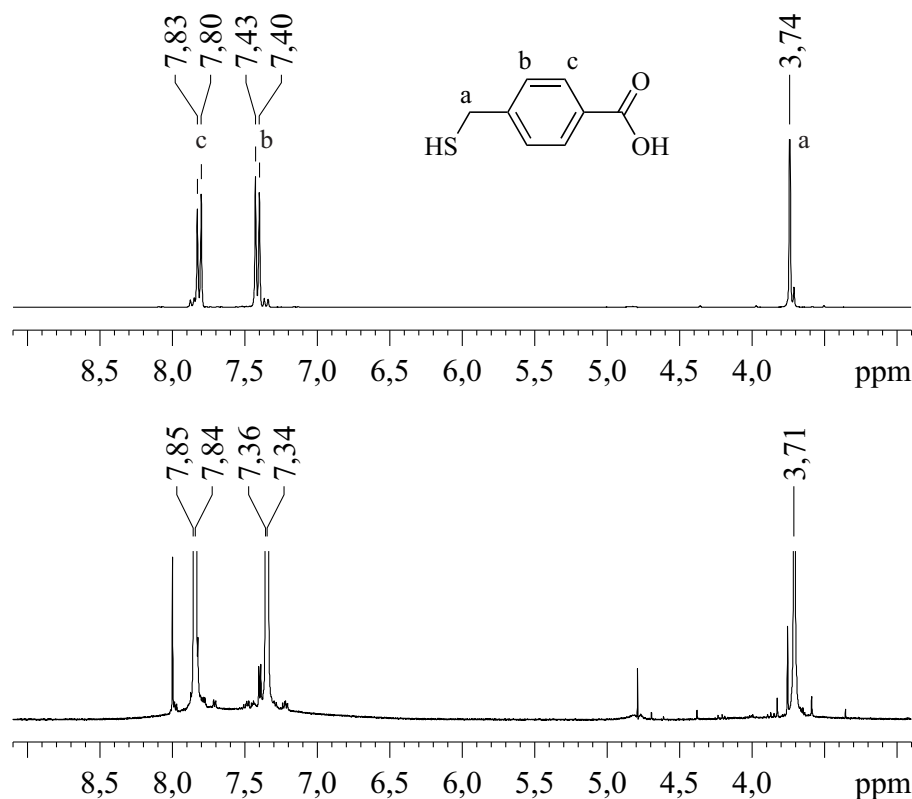


Abb. 6.49: ^1H -NMR-Spektren von freier *p*-MMBS (oben, 300 MHz) und *p*-MMBS, koordiniert an Gold-Nanopartikel (unten, 600 MHz).

Das ^1H , ^1H -Korrelationsspektrum liefert, wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum zu erwarten war, keine Informationen. Die zu sehende Kopplung zwischen den aromatischen Protonen und der Methylen-Gruppe ist nur für das Disulfid zu erkennen. Ein Nachweis für die zuvor gemachten Überlegungen wäre ein Kreuzpeak bei 4,8 ppm zu den aromatischen Signalen. Unter den gegebenen Messbedingungen wäre es nicht möglich gewesen, diese Kopplung zu detektieren. Grund dafür ist die angewendete Wasserunterdrückung, die das Signal, was bei ca. 4,8 ppm vermutet wird, ebenfalls unterdrückt. Gleichzeitig geht dadurch auch die Information über die dazugehörige Kopplung verloren. Zur Bestätigung dieser Überlegung müsste das Experiment ohne Wasserunterdrückung wiederholt werden.

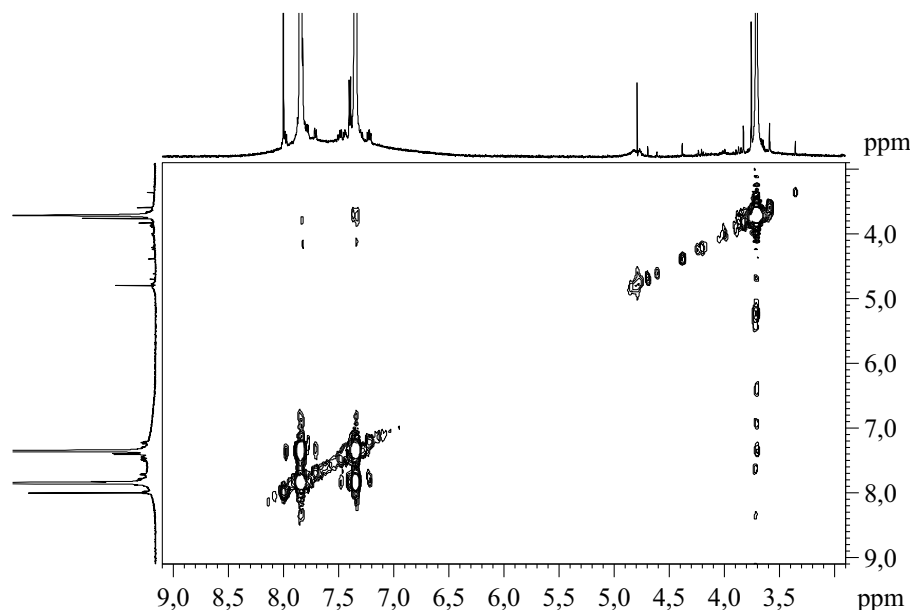


Abb. 6.50: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit *p*-MMBS.

Wenn auch *p*-MMBS im NMR keine klaren Aussagen zulässt, so entspricht das UV/vis-Spektrum den Erwartungen. Es ist eine breite Absorption bei ca. 500 nm zu erkennen, die durch die Plasmonenschwingungen verursacht wird. Durch den hohen Anteil an organischen Molekülen ist die Absorption im UV-Bereich entsprechend stark ausgeprägt. Wie bei den übrigen, aromatischen Liganden liegt hier der Grund in den funktionellen Gruppen des Liganden, die in diesem Bereich besonders absorbieren. Die Anwesenheit der Plasmonenresonanz liefert nach den Spektren einen Hinweis darauf, dass Nanopartikel synthetisiert wurden.

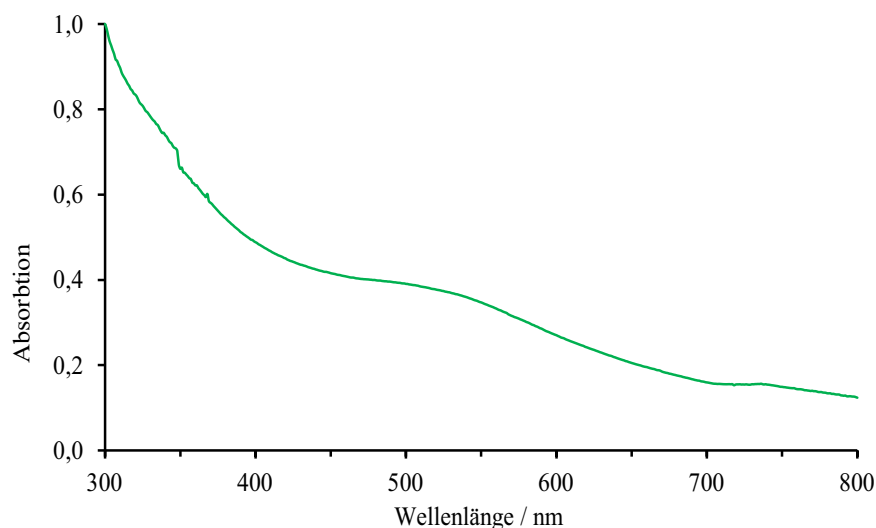


Abb. 6.51: Normalisiertes UV/vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel mit *p*-MMBS.

Etwas überraschend ist das Ergebnis der dynamischen Lichtstreuung, die im Gegensatz zu den anderen aromatischen Liganden einen Wert von ca. 4,0 nm ausgibt. Mit der differentiellen Zentrifugalsedimentation wird ein Partikeldurchmesser von 2,2 nm ermittelt.

Offenbar kommt es aufgrund der aliphatischen Methylen-Gruppe zu Bildung kleinerer Partikel im Gegensatz zu den anderen aromatischen Systemen. Damit bestätigt dieses Ergebnis die UV/vis-Messung und zeigt, dass auch mit diesem Liganden ultrakleine Partikel synthetisiert werden können.

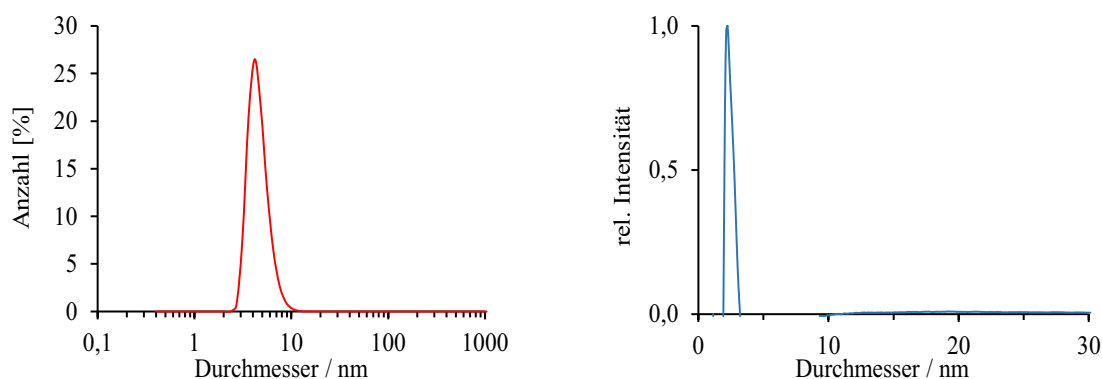


Abb. 6.52: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit *p*-MMBS.

Das DOSY-Spektrum bietet ein ähnliches Bild wie in den Fällen der Mercaptobenzoessäure-Derivate. Es ist ersichtlich, dass die Nanopartikel als zweite Spezies von den scharfen Signalen des Disulfids überdeckt werden. Dessen Signale im Spektrum besitzen einen deutlich größeren Diffusionskoeffizienten, während die nicht erkennbaren Signale langsamer diffundieren. Bestätigen lässt sich diese Theorie mit dem Signal für die Methylen-Gruppe, was ebenfalls eindeutig zu der schnelleren Substanz gehört. Das vermutete Signal der Methylen-Gruppe der an die Partikel gebundenen Spezies wird nicht detektiert, obwohl nicht unter Wasserunterdrückung gemessen wurde.

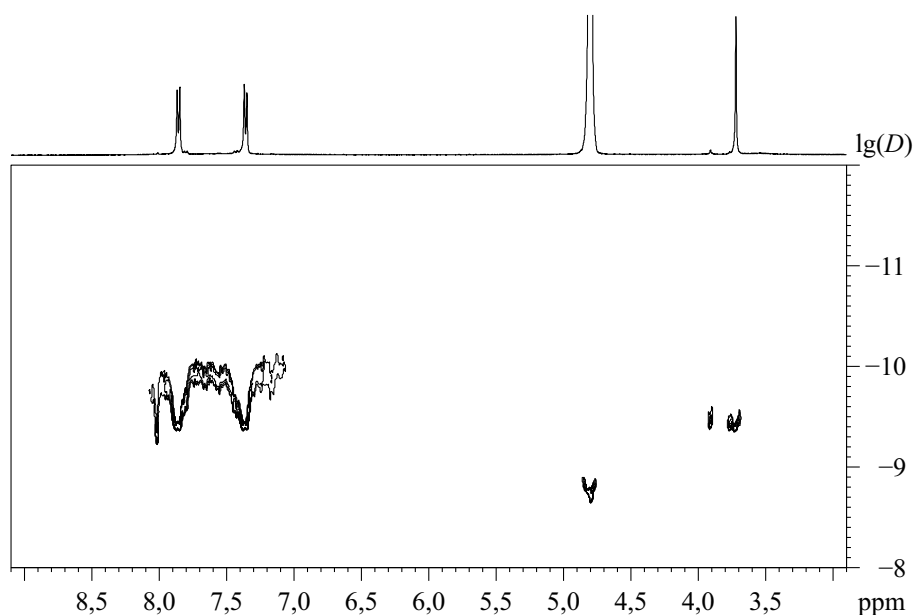


Abb. 6.53: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von *p*-MMBS, koordiniert an Gold-Nanopartikel.

Die Auswertung der Daten auch dem DOSY-Spektrum (Abbildung 6.54) ergibt wie erwartet zwei unterschiedliche Steigungen. Im ersten Teil des Graphen erhält man für den Diffusionskoeffizienten einen Wert von $3,3921 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, was zu einem hydrodynamischen Durchmesser von 1,2 nm führt. Ein solcher Wert liegt unter den erwarteten Ergebnissen und kann eventuell eher als eine Art hydratisiertes Disulfid betrachtet werden, was aufgrund der hohen Konzentration in diesem System detektiert wird. In anderen Systemen war die Probe dagegen reiner, weswegen eine solche Spezies nicht gefunden werden konnte. Im zweiten Teil des Graphen lässt sich eine zweite Gerade erkennen. Die Datenpunkte zeigen zwar eine deutliche Streuung, sind aber signifikant stetig abfallend. Für den zweiten Diffusionskoeffizienten lässt sich ein Wert von $1,271 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ablesen. Durch Anwendung der *Stokes-Einstein*-Gleichung erhält man eine Partikelgröße von 3,1 nm. Betrachtet man die Ergebnisse der Scheibenzentrifuge, so ist zu erkennen, dass der zweite Wert eher den Erwartungen entspricht. Somit lässt sich die Partikelgröße trotz der Probleme in den NMR-Spektren bestimmen.

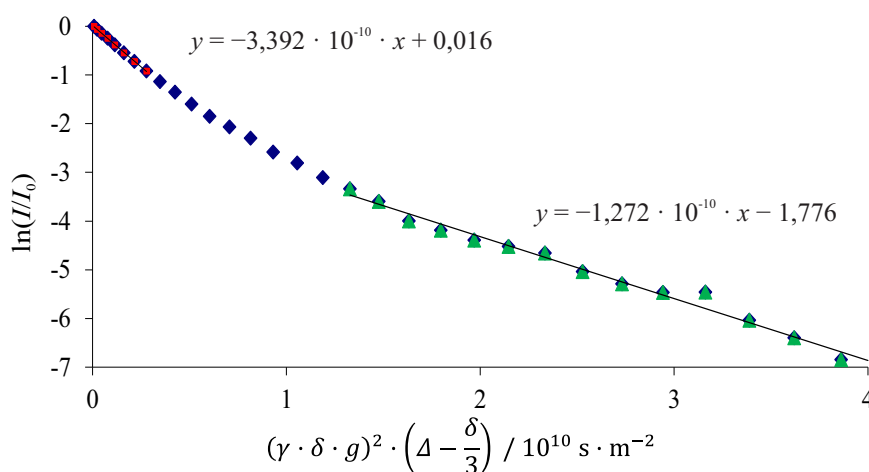


Abb. 6.54: *Stejskal-Tanner*-Plot zur Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit *p*-MMBS.

Eine Analyse des Gold-Gehaltes in den Proben führte zu einem mittleren Gehalt von 859 µg in der Probe. Die durchschnittliche Ausbeute ist mit 87,2 % im Gegensatz zu den anderen aromatischen Systemen wieder deutlich erhöht. Die Daten stehen nachfolgend in Tabelle 6.12. Dies ist insofern unerwartet, da die Löslichkeit der *para*-(Mercaptomethyl)-benzoesäure noch schlechter ist als bei den Liganden zuvor. Aus ungeklärten Gründen scheint die Methylen-Gruppe auf die Bildung der Nanopartikel einen positiven Einfluss zu haben, denn in den Fällen der aliphatischen Liganden wurden stets sehr hohe Ausbeuten erzielt.

Tab. 6.12: AAS-Messergebnisse und Ausbeutebestimmungen der mit *p*-MMBS stabilisierten Gold-Nanopartikel mittels AAS.

Konzentration / mg L^{-1}	Goldgehalt / μg	Ausbeute / %
89,4	894	90,8
82,7	827	84,0
85,7	857	87,0

6.1.8 Gold-Nanopartikel mit CG

Als erster Versuch, komplexere adsorbierte Moleküle zu analysieren, wurde das kleine Dipeptid CG für die Synthese der Gold-Nanopartikel verwendet. Dieses besteht aus den beiden Aminosäuren Cystein und Glycin. Über die Thiol-Gruppe des Cysteins soll der Ligand an die Gold-Oberfläche binden können. Interessant an diesem Ligand ist, dass er ebenfalls über das Stickstoff-Atom an den Nanopartikel binden könnte, denn Amine lassen sich ebenfalls sehr gut zur Stabilisierung von Nanopartikeln einsetzen.

Als Vorversuch wurde versucht, mit Cystein Nanopartikel zu synthetisieren. Nach der Zugabe des Natriumborhydrids hatte die entstehende Dispersion einen bräunlichen Farbton, der jedoch schnell in schwarz überging. Kurz darauf war makroskopisch ausfallendes Gold im Reaktionskolben zu erkennen. Cystein allein ist nicht in der Lage, die Partikel zu stabilisieren. Grund ist wohl der geringe sterische Anspruch und der ungefähr neutrale pH-Wert in der Lösung während der Reaktion, wodurch auch die elektrostatische Abstoßung nicht mehr gegeben ist.

Bei dem Dipeptid verhält sich die Reaktion anders. Durch den erhöhten sterischen Anspruch kann es die Nanopartikel während der Reaktion stabil halten, bevor anschließend durch die Zugabe von Ammoniak eine negative Ladung auf der Oberfläche generiert wird. Bei der Aufreinigung der Partikel mussten auch hier Änderungen vorgenommen werden. Aufgrund des amphoteren Charakters des Dipeptids fallen die Partikel im wässrigen Medium nicht aus, wenn die Dispersion angesäuert wird. Durch die Protonierung der Amino-Gruppe wird eine positive Ladung auf der Oberfläche generiert, wodurch sich die Partikel abstoßen können. Im Gegenzug würden sie in einem basischen Milieu auch nicht ausfallen, da dann die Carboxyl-Gruppe deprotoniert ist und dadurch eine negative Ladung auf den Partikeln liegt. Aus diesem Grund wurde für die Aufreinigung ein Spin-Filter verwendet. Dieser besteht aus einem Zentrifugen-Röhrchen, in dem sich eine Membran befindet. Diese besitzt eine Ausschlussgrenze von ca. 3 kDa, wodurch es sich hiermit um einen Prozess der Ultrafiltration handelt. Die Nanopartikel werden zurückgehalten, während die gelösten Spezies durch die Membran diffundieren können. Die so aufgereinigten Partikel können abschließend getrocknet werden, um das Restwasser zu entfernen, bevor sie in Deuteriumoxid dispergiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum und eine Zuordnung der Signale des Dipeptids sind in Abbildung 6.55 oben gezeigt. Dabei liefern die Protonen des Cysteins gemäß den Erwartungen ein Dublett und ein Triplett. Das gebundene Glycin weist für seine Methylen-Gruppe ein stark aufgespaltenes Quartett auf. Grund dafür ist der diastereotopische Charakter der Methylen-Gruppe. Das bedeutet, dass die beiden scheinbar äquivalenten Protonen nicht mehr äquivalent sind, weil eine Drehung um eine Bindung gehindert ist. Nach einer Koordination an den Nanopartikel besitzt das ^1H -NMR-Spektrum ein diffuses Multiplett an Signalen (Abbildung 6.55 unten). Legt man eine ähnliche Schätzung wie zuvor bei der *p*-MMBS zu Grunde, so könnte das Signal a des Dipeptids bei einer Änderung um 0,8–0,9 ppm einen

neuen Wert von ca. 3,9–4,0 ppm besitzen. Dagegen könnte es bei dem Signal b, wo man eine Verschiebungsänderung von etwa 0,25 ppm annehmen kann, zu einem neuen Wert von etwa 4,5 ppm kommen, womit dieses Signal eventuell durch die Wasserunterdrückung nicht detektiert werden konnte. Für die Protonen des Glycins wird keine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung erwartet. Die Multiplett-Struktur lässt leider keine genauen Rückschlüsse auf den Zustand des Liganden zu.

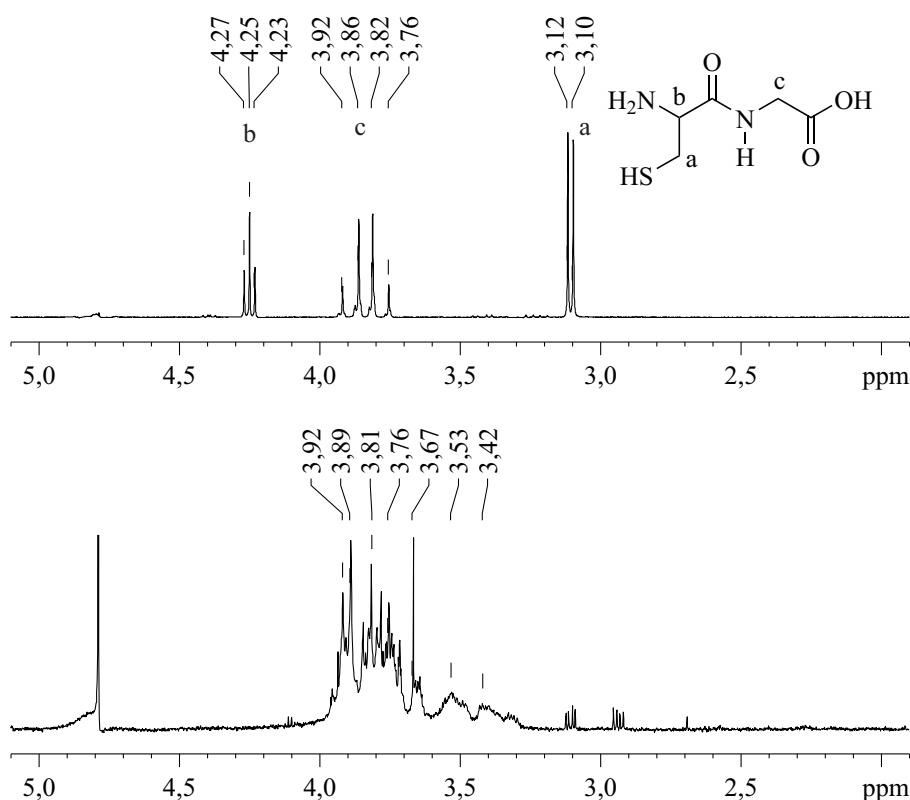


Abb. 6.55: ^1H -NMR-Spektren von freiem CG (oben, 300 MHz) und CG koordiniert an Gold-Nanopartikel (unten, 600 MHz).

Um weitere Informationen zu erhalten, wurde ein ^1H , ^1H -Korrelationsspektrum aufgenommen. Dargestellt ist dies nachfolgend in Abbildung 6.56. Die Tatsache, dass keine Kopplungen beobachtet werden können, lässt sich durch die folgenden Überlegungen erklären. Zunächst wird eine mögliche Kopplung zwischen den Protonen des Cysteins möglicherweise durch die Wasserunterdrückung während der Messung nicht detektiert. Des Weiteren sollte es zwischen den beiden Aminosäuren über die Peptidbindung hinweg zu keinen messbaren Kopplungen kommen. Damit entspricht dieses Spektrum genau den Erwartungen.

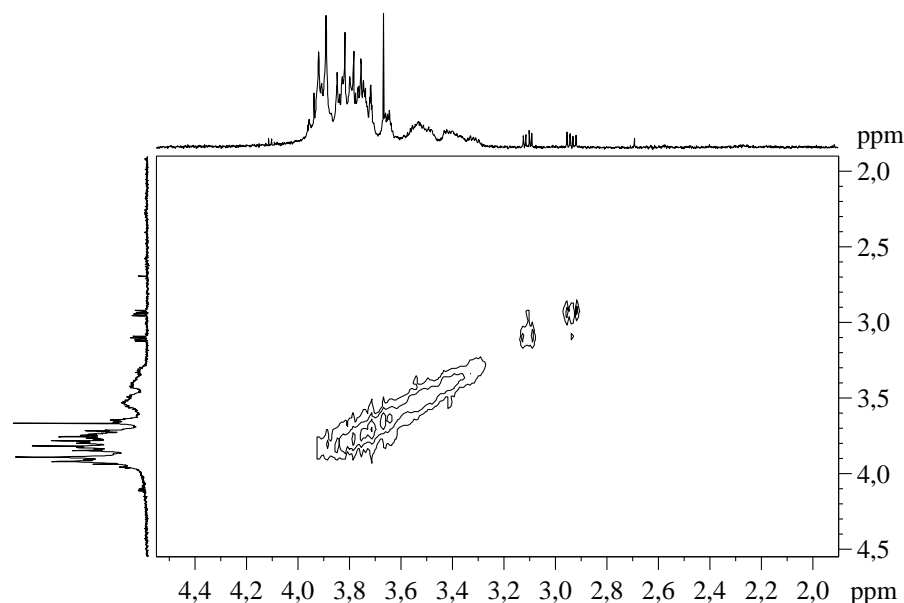


Abb. 6.56: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit CG.

Um diese Annahme zu bestätigen wäre eine Messung des Protonen-NMR-Spektrums unter Einbeziehung der Diffusion möglich. Es gibt eine Messmethode, die sich als eine Art eindimensionales DOSY-Spektrum bezeichnen lässt. Dabei handelt es sich sozusagen um ein einzelnes Inkrement der DOSY-Messung mit einem definierten Gradienten. Ähnlich der Messung der Diffusionskoeffizienten ist eine Echo-Sequenz die Grundlage dieser Puls-Folge. In der Diffusionszeit kommt es dann zu einer Dephasierung des Wassersignals, wodurch dieses im Spektrum unterdrückt wird. Durch diese Technik können Signale, die verdeckt werden, verlustfrei wieder sichtbar gemacht werden.

Die Messung eines UV/vis-Spektrums liefert auch bei diesen Partikeln eine deutliche Plasmonenresonanz um 525 nm. Aufgrund der funktionellen Gruppen ist die Absorption im ultravioletten Bereich hier besonders ausgeprägt, da sowohl die Carboxyl-Gruppe als auch die Peptid-Bindung Anregungen aufweisen. So gibt es hier sowohl Anregungen der Doppelbindungen als der freien Elektronenpaare in unbesetzte Orbitale.

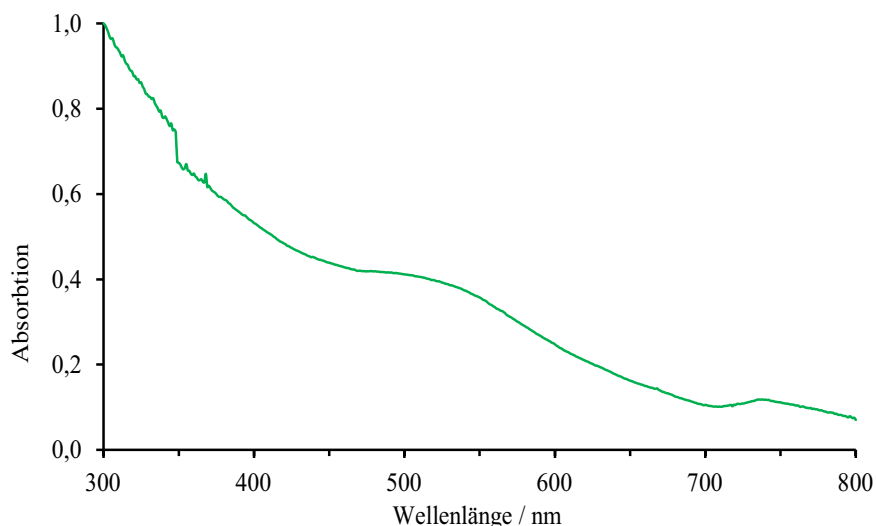


Abb. 6.57: Normalisiertes UV/vis-Spektrum der Gold-Nanopartikel mit CG.

Die Bestimmung der Größe durch die dynamische Lichtstreuung ergab einen Wert von 3,6 nm, der generell sehr gut zu den bisherigen Werten passt. Im Graphen der differentiellen Zentrifugalsedimentation sind zwei Signale zu erkennen. Dabei liegt das größere bei etwa 1,7 nm, was sich somit sehr gut in die Reihe der aliphatischen Liganden fügt. Das zweite breite Signal um 15 nm ist der Agglomeration geschuldet. Wahrscheinlich ist die Redispersion der Nanopartikel im Ultraschallbad nicht ausreichend. Während der Ultrafiltration in der Zentrifuge kommt es teilweise zur Ausfällung der Partikel. Grund dafür ist vermutlich der ungefähr neutrale pH-Wert während des Waschens, weswegen sich keine Ladung auf den Partikeln befindet. Wegen des amphoteren Charakters des Liganden können sich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Partikeln ausbilden, wodurch sich stabile Agglomerate ausbilden können.

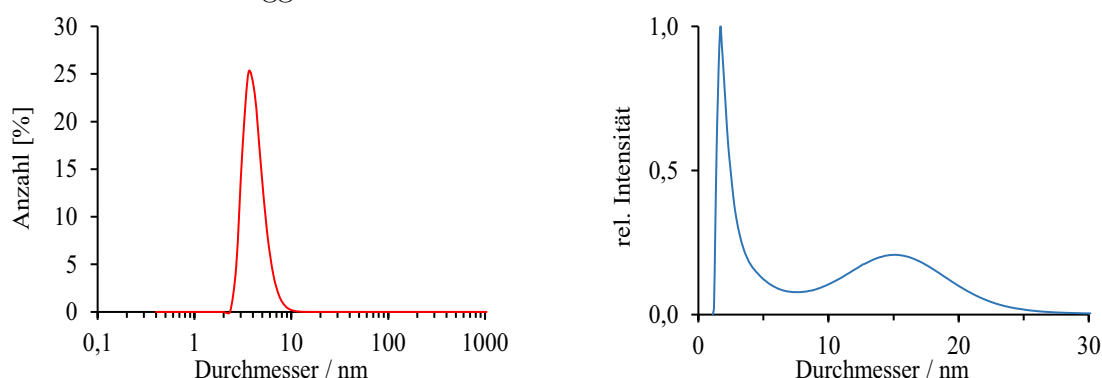


Abb. 6.58: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit CG.

Zur dritten Bestimmung der Partikelgröße wurde wieder ein diffusionsgewichtetes NMR-Spektrum aufgenommen. Die Signale entsprechen vom Ergebnis her den gemachten Erfahrungen mit den aliphatischen Liganden. Die erhaltenen Signale sind eher schmal verteilt und bis auf ein Signal, das offenbar einen größeren Diffusionskoeffizienten besitzt, bewegen sich alle Signale mit der gleichen Geschwindigkeit. Dieses herausfallende Signal fällt

auch im ^1H -NMR-Spektrum zuvor durchaus auf, konnte aber nicht näher identifiziert werden. Die Tatsache, dass es sich um ein Singulett handelt, könnte auf Glycin hindeuten, welches durch die Spaltung des Liganden freigesetzt wurde. Dies sollte aber nicht im Rahmen der Reduktion geschehen sein, da Natriumborhydrid nicht aktiv genug ist, um eine Peptidbindung bzw. ein Carbonsäureamid zu reduzieren.

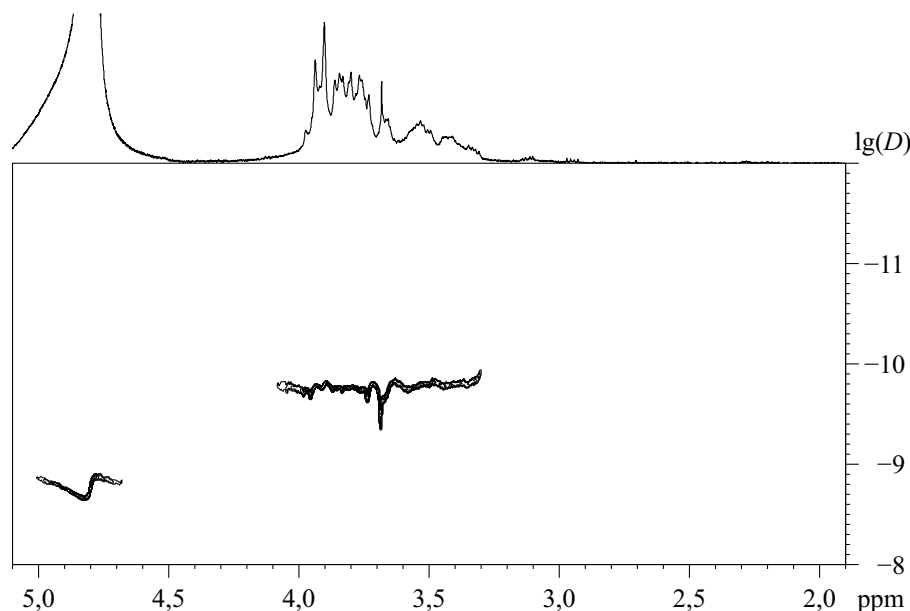


Abb. 6.59: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von CG, koordiniert an Gold-Nanopartikel. Die Auftragung der DOSY-Daten in einem *Stejskal-Tanner*-Plot führt zu einer sehr guten linearen Abhängigkeit der Signaldämpfung von der Gradientenstärke. Über den gesamten Bereich ergibt sich eine stetig fallende Gerade, deren Steigung $-0,985$ beträgt. Der Diffusionskoeffizient beträgt in diesem System somit $0,984 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Über die *Stokes-Einstein-Gleichung* errechnet sich ein hydrodynamischer Durchmesser von ca. 4,0 nm. Im Rahmen der Messgenauigkeit passen die erhaltenen Ergebnisse der Größenbestimmung sehr gut zueinander, denn die DCS unterschätzt die Partikelgröße systematisch.

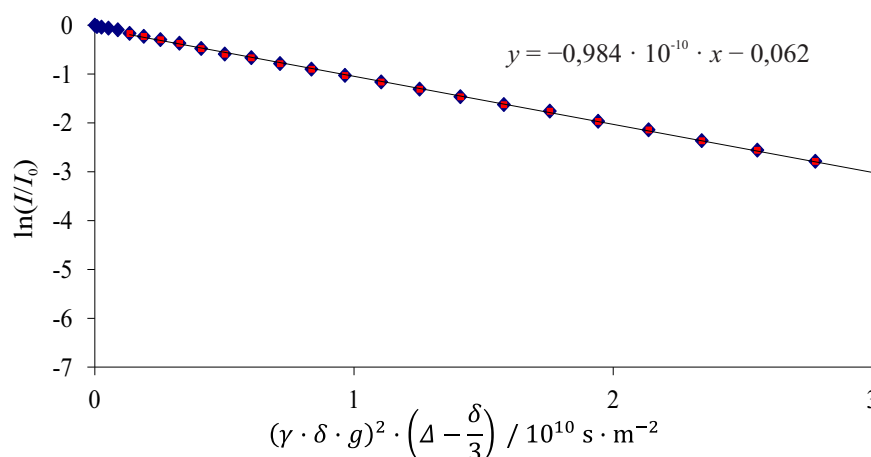


Abb. 6.60: *Stejskal-Tanner*-Plot zur Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit CG.

Die Bestimmung der Gold-Konzentration zeigt, dass in den Proben durchschnittlich etwa 721 μg Gold enthalten waren. Dies entspricht einer mittleren Ausbeute von nur 73,2 % (Vgl. Tabelle 6.13). Eine mögliche Erklärung könnte in der Struktur des Liganden liegen. Durch die funktionellen Gruppen stellt das Dipeptid einen Chelat-Liganden dar, der theoretisch fünf Stellen aufweist, über den er an ein Metall koordinieren kann. Strukturell wäre es vorstellbar, dass drei Bindungen zum Gold ausgebildet werden, und dass dieser Komplex dann zu stabil ist, um vollständig reduziert zu werden. Die nicht-reduzierten Spezies verbleiben in Lösung und werden bei der Ultrafiltration entfernt.

Tab. 6.13: AAS-Messergebnisse und Ausbeutebestimmungen der mit CG stabilisierten Gold-Nanopartikel mittels AAS.

Konzentration / mg L^{-1}	Goldgehalt / μg	Ausbeute / %
63,6	636	64,6
69,6	696	70,7
83,0	830	84,3

Auch wenn die NMR-Spektren keine exakten Aussagen über den Liganden zulassen, zeigen die Ergebnisse, dass das Dipeptid zur Synthese und Stabilisierung von Nanopartikeln geeignet ist. Lediglich das Problem mit der Agglomeration durch die Zentrifugation sollte behoben werden.

6.1.9 Gold-Nanopartikel mit CGGRGD

Nach dem Dipeptid wurde als letzter Ligand ein Hexapeptid eingesetzt. Dieses ist der größte dieser Untersuchungen und besteht aus sechs Aminosäuren. Die Sequenz dieses Peptids lautet Cys-Gly-Gly-Arg-Gly-Asp. Sein isoelektrischer Punkt liegt etwa bei 5,83.^b Auch hier soll die Thiol-Gruppe des endständigen Cysteins für die Bindung an den Nanopartikel verwendet werden. Die beiden Glycin-Einheiten dienen nur dem Abstandhalten. Die zweite Hälfte dieser Sequenz mit Arginin, Glycin und Asparaginsäure wird kurz RGD-Sequenz genannt. Diese wurde ausgewählt, da sie auch eine biologische Bedeutung besitzt. Sie kommt häufig in Fibronectin und Vitronectin vor, die Bestandteile der extrazellulären Matrix sind. Über diese Sequenz ist es Zellen möglich, sich mechanisch zu verankern.^[192] Aus diesem Grund wird sie bei der Beschichtung von Implantaten verwendet, um das Aufwachsen der Zellen zu unterstützen.^[193]

Nach der Synthese der Partikel wurden diese wie zuvor bei den Dipeptid-Partikeln über Ultrafiltration aufgereinigt, da eine Ausfällung im sauren oder basischen Milieu nicht möglich war.

Das gemessene Spektrum und eine Zuordnung der Signale des reinen Peptids sind im oberen Teil der Abbildung 6.61 gezeigt. Dabei ist anzumerken, dass die Signale der Glycin-Gruppen (zwischen 3,96 und 4,07 ppm nicht zugeordnet wurden, da eine Unterscheidung aus dem ¹H-NMR-Spektrum nicht möglich ist. Zu beachten ist außerdem, dass das Signal j unter dem Wassersignal liegt und unterdrückt wurde. Dies wurde zuvor mit der etwas kürzeren Sequenz CRGD gezeigt. Von diesem Tetrapeptid wurde neben einem ¹H-NMR-Spektrum noch ¹³C-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren aufgenommen, wodurch eindeutig gezeigt werden konnte, dass dieses Signal unter dem Wassersignal liegt. Aufgrund der gleichen chemischen Umgebung des Hexapeptids ist zu erwarten, dass dieses entsprechende Signal ebenfalls dort liegen muss. Das große Singulett bei 1,24 ppm konnte nicht genau zugeordnet werden. Ebenfalls ist zu erkennen, dass ein paar kleine Signale von unbekannten Verunreinigungen zu finden sind. Ursache dafür könnte sein, dass Peptide mit manchen Sequenzen nicht stabil sind und sich eventuell unter Spaltung zersetzen.^[194,195] Außerdem könnte es an der Thiol-Gruppe unter Oxidation zur Disulfid-Bildung kommen. Die Probleme mit der Reinheit wurden auch vom Hersteller des Peptids bestätigt. Die Synthese der Nanopartikel wurde dennoch versucht und führte zum Erfolg.

Betrachtet man das ¹H-NMR-Spektrum des Peptids mit den Nanopartikeln (Abbildung 6.61 unten), so ist eine Vielzahl an stark verbreiterten Signalen zu erkennen. Setzt man in gleichen Maße Überlegungen an wie zuvor bei den CG-stabilisierten Nanopartikeln, dann erfährt das Signal a eine Verschiebung in den Bereich um 4,0 ppm, wo ein großes Multiplett zu erkennen ist. Darunter könnten sich nach wie vor auch die Signale der Glycin-Einheiten befinden. Eine Besonderheit stellt das Verschwinden des Signals k dar,

^bberechnet nach ExPASy - Bioinformatics Resource Portal

welches die Methylen-Gruppe in der Asparaginsäure darstellt. Sollte sie eine Verschiebung erfahren haben, so wäre dies ein Hinweis darauf, dass dieser Ligand mit mehr als einer Bindung an die Partikeloberfläche koordiniert ist. Des Weiteren sind die neuen Signale um 2,61 ppm auffällig, die ebenfalls nach Überlagerungen von Signalen aussehen. Nicht ganz auszuschließen ist aber auch eine Zersetzung des Proteins, da während der Synthese ein saurer pH-Wert herrschte und während nach zur Aufreinigung ein basisches Milieu eingestellt wurde. Letzteres war nötig, da während der Ultrafiltration in der Zentrifuge Partikel leicht auszufallen begannen, da die Partikel mit dem Peptid am Neutralpunkt schlechter löslich sind. Somit könnten verschobene Signale durch das gesplante Peptid auftreten, dessen Bestandteile aber dennoch über die Amino-Funktion an die Partikel gebunden ist.

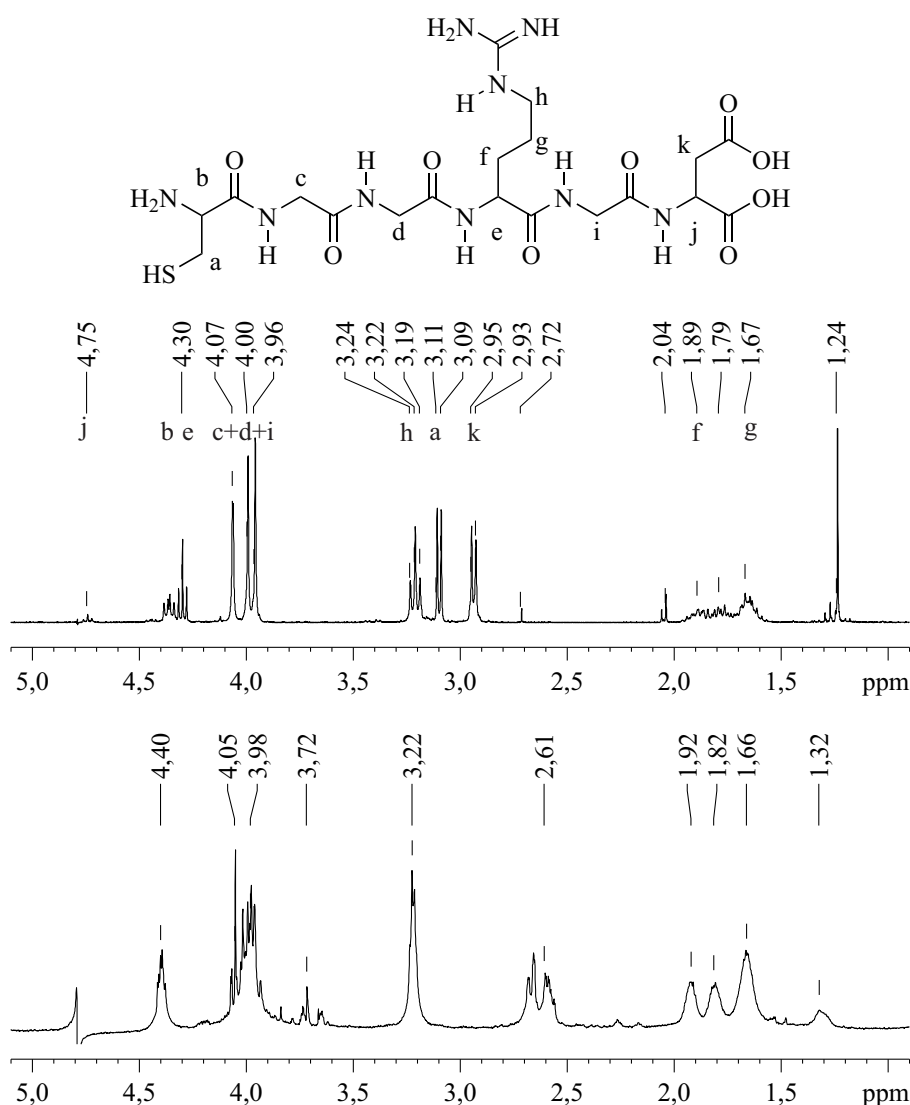


Abb. 6.61: ^1H -NMR-Spektren von freiem CGGRGD (oben, 300 MHz) und CGGRGD koordiniert an Gold-Nanopartikel (unten, 600 MHz).

Ein Korrelationsspektrum dieser Nanopartikel (Abbildung 6.62) liefert keine Kreuzpeaks. Wie zuvor bei dem Dipeptid, finden zwischen den Aminosäuren keine Kopplungen statt.

Außerdem wird eine eventuell messbare Kopplung zwischen den Protonen des Cysteins durch die Wasserunterdrückung nicht detektiert. Aber auch bei Arginin und Asparaginsäure sollten Kopplungen zwischen den Protonen zu erkennen sein, was im Spektrum jedoch nicht der Fall ist. Warum diese nicht detektiert werden konnten, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

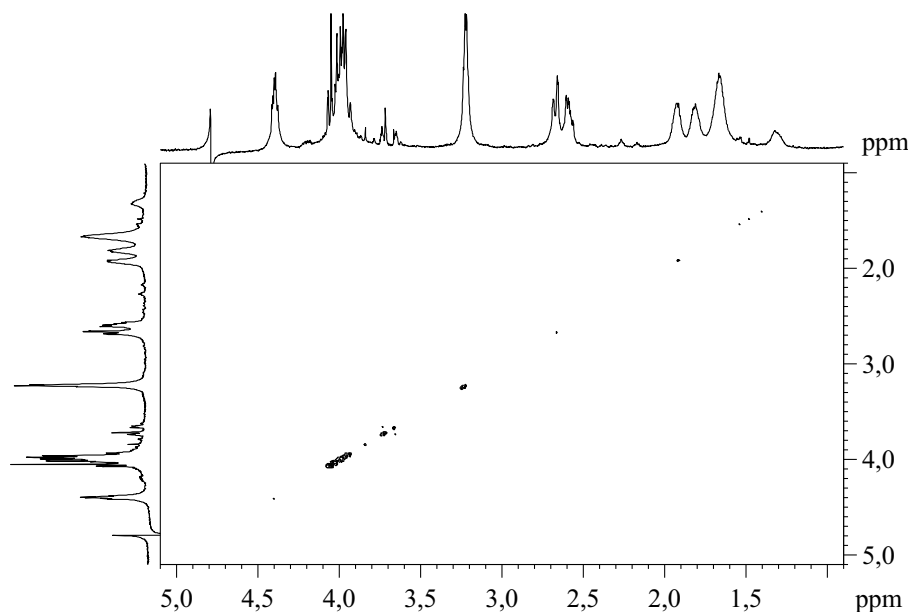


Abb. 6.62: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit CGGRGD.

Bei der Größenbestimmung mit Hilfe der differentiellen Zentrifugalsedimentation wurde ein Wert von 1,7 nm erhalten. Ähnlich dem Dipeptid findet man hier Anzeichen für eine Agglomeration, die mit Wechselwirkungen zwischen den Liganden begründet werden kann. Aber es zeigt sich, dass dieser Ligand ebenfalls für die Darstellung von ultrakleinen Gold-Nanopartikeln verwendet werden kann.

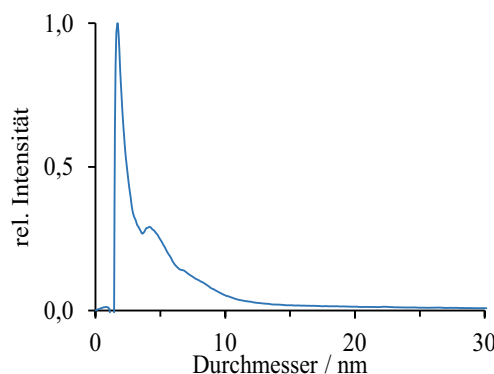


Abb. 6.63: Links: DLS-Ergebnis nach Anzahl und rechts normalisierte Größenverteilung der DCS von Gold-Nanopartikeln mit CGGRGD.

Im diffusionsgewichteten Spektrum fällt direkt eine Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Dipeptids auf. Ein Signal bei ca. 4,0 ppm besitzt einen deutlich größeren Diffusionskoeffizienten. Ein solches schneller diffundierendes Signal befand sich im Fall des CG bei

3,67 ppm (Vgl. Abbildung 6.59). Ansonsten lässt sich deutlich erkennen, dass die breiteren Signale ungefähr denselben Diffusionskoeffizienten besitzen, wenn auch an manchen Stellen eine gewisse Verbreiterung auftritt. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 6.64 gezeigt.

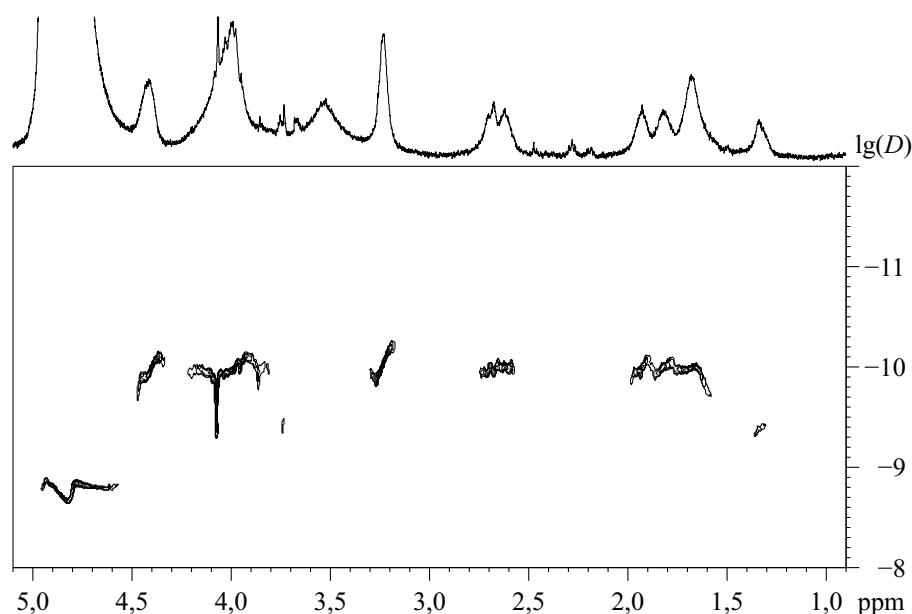


Abb. 6.64: ^1H -DOSY-Spektrum (500 MHz) von CGGRGD, koordiniert an Gold-Nanopartikel.

Der *Stejskal-Tanner*-Plot für die Nanopartikel mit dem Hexapeptid ergibt eine sehr gute lineare Abhängigkeit. Allerdings müssen für die Auswertung die ersten Datenpunkte verworfen werden, da dort eine andere Steigung zu finden ist. Ähnlich den aromatischen Liganden scheinen sich schneller bewegende Moleküle überlagert zu werden. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt $-0,985$, womit der Diffusionskoeffizient einen Wert von $0,985 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ besitzt. Eine Berechnung über die *Stokes-Einstein*-Gleichung ergibt für den hydrodynamischen Durchmesser etwa 4,0 nm. Dieses Ergebnis gleicht dem des Diptids sehr und zeigt, dass auch bei größeren und komplexeren Liganden die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers mit Hilfe eines DOSY-Spektrums möglich ist.

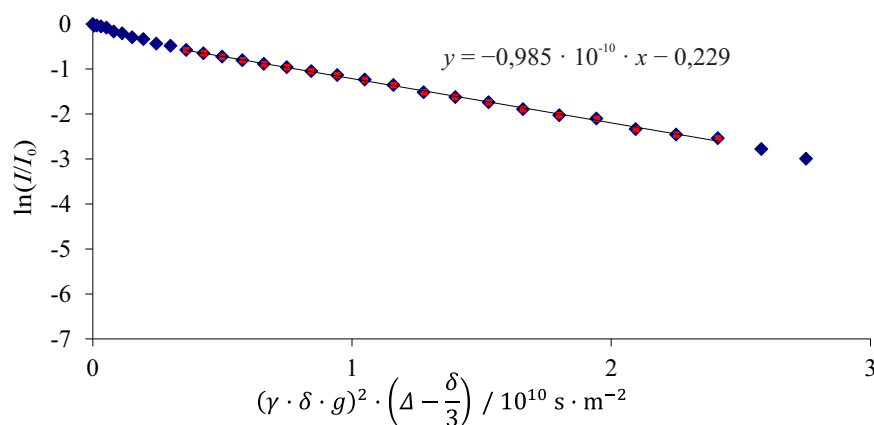


Abb. 6.65: *Stejskal-Tanner*-Plot zur Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold-Nanopartikeln mit CGGRGD.

Die im Vergleich zu den anderen Liganden fehlenden Untersuchungen konnten an dieser Stelle nicht durchgeführt werden, da nicht ausreichend Material für weitere Untersuchungen zur Verfügung stand.

6.1.10 Weitere NMR-Experimente

Theoretisch ist es möglich, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, noch weitere Kerne des Systems zu untersuchen, um weitere Informationen zu erhalten. Als NMR-aktive Kerne stehen in diesem Fall noch Schwefel und Gold zur Verfügung. Schwefel durch seine direkte Bindung an die Goldoberfläche, könnte den gleichen Effekten unterliegen wie bisher für Protonen und Kohlenstoff beobachtet wurden. Das Schwefel-Isotop ^{33}S hat allerdings eine natürliche Häufigkeit von gerade einmal 0,75 % und ein gyromagnetisches Verhältnis von $2,0556 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Da es einen Spin von $I = \frac{3}{2}$ hat, besitzt es auch ein Quadrupolmoment, das einen Wert von $-6,78 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$ aufweist. Mit all diesen Faktoren liegt seine relative Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff bei 0,002 27. Durch das betragsmäßig sehr große Quadrupolmoment weisen Schwefel-Signale im NMR-Spektrum extrem breite Linien auf, die Halbwertsbreiten von mehreren Kilohertz haben können. Hinzu kommt die sehr geringe Konzentration in der Probe (theoretisch maximal $0,03 \text{ mol L}^{-1}$), wodurch es nicht möglich war, NMR-Signale für Schwefel zu erhalten.^[196]

Im Fall des Goldes handelt es sich um ein Reinelement, bei dem das Isotop ^{197}Au zu 100 % vorliegt und NMR-aktiv ist. Das gyromagnetische Verhältnis besitzt einen Wert von $0,4730 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und durch seinen Spin von $I = \frac{3}{2}$ ein Quadrupolmoment von $54,7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$. Daraus ergibt sich eine relative Empfindlichkeit von nur 0,000 027 6.^[196] Ein weiteres Problem bei der Messung von Gold-NMR-Spektren liegt in dem extrem niedrigen Messfrequenzverhältnis von 1,712, was technisch bei den meisten Geräten nicht durchführbar ist. Daher war es auch nicht möglich, für Gold Informationen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu erhalten.^[197] Für eine Messung von Nanopartikeln würde auch noch die *Knight*-Verschiebung eine Rolle spielen. Dieser sorgt wie bereits beschrieben für eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des reinen Elements durch den metallischen Charakter. Dies wird durch die Wechselwirkungen der Leitungselektronen mit dem Magnetfeld verursacht.

6.1.11 Zusammenfassung der für Nanopartikel erhaltenen Ergebnisse

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Nanopartikel mit aliphatischen Liganden zeigen deutlich, dass diese einer großen Verschiebungsänderung unterliegen, die auf die Effekte der *Knight*-Verschiebung zurückzuführen ist. Sie liefern sehr gute Zusammenhänge zwischen der chemischen Verschiebung und dem Abstand zur Partikeloberfläche. Dabei ist zu erkennen, dass sich die Liganden senkrecht zur Oberfläche ausrichten, da weiter entfernte Gruppen einer geringeren Verschiebungsänderung unterliegen. Diese Änderung in der chemischen Verschiebung ist sowohl bei den Protonen als auch bei den Kohlenstoff-Atomen zu beobachten. Letztere sind mit indirekten Methoden wie HSQC- und HMBC-Spektren gut detektierbar und bestätigen die Tatsache, dass die Liganden chemisch nicht reagiert haben. Des Weiteren ist durch das *J*-aufgelöste Spektrum im Fall der 3-Mercaptopropansäure zu sehen, dass etwa fünf unterschiedliche Sätze von Signalen vorliegen. Dagegen sind bei der Mercaptoethansäure neun Signale vorhanden, die nicht genauer zugeordnet werden können.

Im Falle der Mercaptobenzoessäure-Derivate ist eine Synthese von Nanopartikeln auf den gleichen Weg möglich. Jedoch stellen Verunreinigungen in Form der Disulfide ein Problem dar. Diese können teilweise durch Extraktion mit Diethylether und Toluol entfernt werden. Die aufgenommenen NMR-Spektren lassen aufgrund der großen Signalbreite und den nicht detektierbaren Kopplungen keinen Schluss auf den Zustand der Liganden zu. Bei der *ortho*- und *meta*-Mercaptobenzoessäure ist dabei klar eine Verschiebung zu größeren Werten zu erkennen, die wie bei den aliphatischen Liganden wirkt und wahrscheinlich durch die *Knight*-Verschiebung verursacht wird. Bei der *para*-Mercaptobenzoessäure dagegen besitzen die vermeintlichen Nanopartikel plötzliche kleinere Werte für die chemische Verschiebung. Wegen der großen Verunreinigung durch das Disulfid konnten jedoch keine weiteren Untersuchungen vorgenommen werden. Erschwert durch die mangelhafte Stabilität ist es im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gelungen, weitere Informationen über die aromatischen Liganden zu erhalten.

Die Bestimmung der Größen mit Hilfe von differentiellen Zentrifugalsedimentation und diffusionsgewichteter Spektroskopie ergab, dass sämtliche Nanopartikel eine Größe von ca. 1,7–4,4 nm aufweisen. Die gemessenen Größenverteilungen sind alle nahezu monodispers und zeigen nur bei den kleinsten Liganden, dass es zur Agglomeration kommt. Wie zu erwarten war, fallen die gemessenen Werte mit der dynamischen Lichtstreuung wesentlich größer aus, da diese Methode für die ultrakleinen Partikel eher ungeeignet ist. Die Methode der diffusionsgewichteten NMR-Spektroskopie wurde verwendet, um den Diffusionskoeffizienten der Nanopartikel mitsamt organischer Hülle zu bestimmen. Aus diesen konnten mit Hilfe der *Stokes-Einstein*-Gleichung der hydrodynamischen Durchmesser berechnet werden. Die erhaltenen Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Daten der differentieller Zentrifugalsedimentation. Somit konnte gezeigt werden, dass diese Methode eine wertvolle Messtechnik darstellt, da sie gute Ergebnisse erzielt

und dabei zerstörungsfrei ist. Demzufolge kann die Probe nach der Messung für andere Untersuchungen und Experimente weiter verwendet werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zur Größenbestimmung ist in Tabelle 6.14 gegeben.

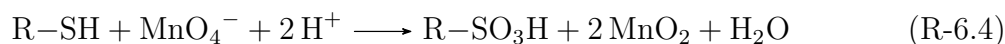
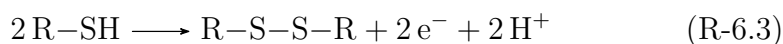
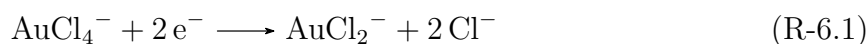
Tab. 6.14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus DLS, DCS und DOSY (n.m.=nicht messbar)

Ligand	d_H (DLS) / nm	d_H (DCS) / nm	D (DOSY) / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	d_H (DOSY) / nm
Mercaptoethansäure	4,9	1,8	$2,310 \cdot 10^{-10}$	1,7
3-Mercaptopropansäure	32,7	1,7	$1,977 \cdot 10^{-10}$	2,0
6-Mercaptohexansäure	7,6	1,7	$1,490 \cdot 10^{-10}$	2,7
<i>ortho</i> -Mercaptobenzoessäure	37,8	3,7	$3,582 \cdot 10^{-10}$	n.m.
<i>meta</i> -Mercaptobenzoessäure	32,7	3,0	$1,307 \cdot 10^{-10}$	3,1
<i>para</i> -Mercaptobenzoessäure	37,8	4,2	$0,907 \cdot 10^{-10}$	4,4
<i>para</i> -(Mercaptomethyl)- benzoessäure	4,5	2,2	$1,272 \cdot 10^{-10}$	3,1
CG	4,2	1,7	$0,984 \cdot 10^{-10}$	4,0
CGGRGD	n.m.	1,7	$0,985 \cdot 10^{-10}$	4,0

6.2 Untersuchungen von Gemischen aus HAuCl_4 und Thiolen

6.2.1 ^1H -NMR-Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit sollte als zweites Thema das Verhalten des Goldes während der Reaktion betrachtet werden. Dabei lag der Fokus auf der Zusammengabe der Tetrachloridogoldsäure mit dem Liganden. Bereits dabei tritt eine chemische Reaktion ein, die sich visuell durch eine Entfärbung bzw. Farbänderung der Lösung äußert. Ursache dafür ist die Reduktion des Au^{3+} -Kations, welches die Lösung gelb färbt. Nach der Reaktion könnte das farblose Gold(I)-Kation vorliegen, das in Komplexen mit dem Thiol oder dem Chlorid gebunden ist. Die Reduktionen des Goldes als Tetrachloridoaurat weisen ein Potential von etwa 1,00 V auf (siehe Reaktionen R-6.1 und R-6.2).^[198] Das Thiol als zweites Edukt wird im Gegenzug nach Reaktion R-6.3 zum Disulfid oxidiert. Das Standard-Potential dieser Reaktion liegt bei etwa $-0,2$ bis $-0,3$ V.^[199] Eine weitere Oxidation zur Sulfonsäure ist unter diesen Bedingungen eher auszuschließen, da für diese Reaktion Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxid verwendet werden (vgl. Reaktion R-6.4).^[178] Diese besitzen im sauren Medium jeweils Standard-Potentiale von 1,51 und 1,78 V.^[200]



Für eine genauere Untersuchung wurden die Versuche als NMR-Experimente durchgeführt. Dabei wurden in einem NMR-Röhrchen jeweils 200 μL einer 25 mM Tetrachloridogoldsäure-Lösung (5 μmol) und 15 μmol in 100 μL des entsprechenden Thiole zusammen gegeben. Um den Wassergehalt so gering wie möglich zu halten, wurden sämtliche Lösungen zuvor in deuteriertem Wasser angesetzt. Da es bei der Zusammengabe zur Ausfällung eines Feststoffes kam, wurde die Mischung anschließend mit 100 μL einer 1 M ND_3 -Lösung in D_2O versetzt (Gesamtkonzentration an Ammoniak = $0,2\text{ mol L}^{-1}$). Um abschließend die nötige Füllhöhe im NMR-Röhrchen zu erreichen, wurden weitere 100 μL D_2O in das NMR-Röhrchen gegeben. Dadurch wurden jeweils klare Lösungen erhalten, die untersucht werden konnten. Sämtliche NMR-Messungen in diesem Kapitel wurden an einem 300 MHz-Spektrometer durchgeführt, da die Signalintensität ausreichend war.

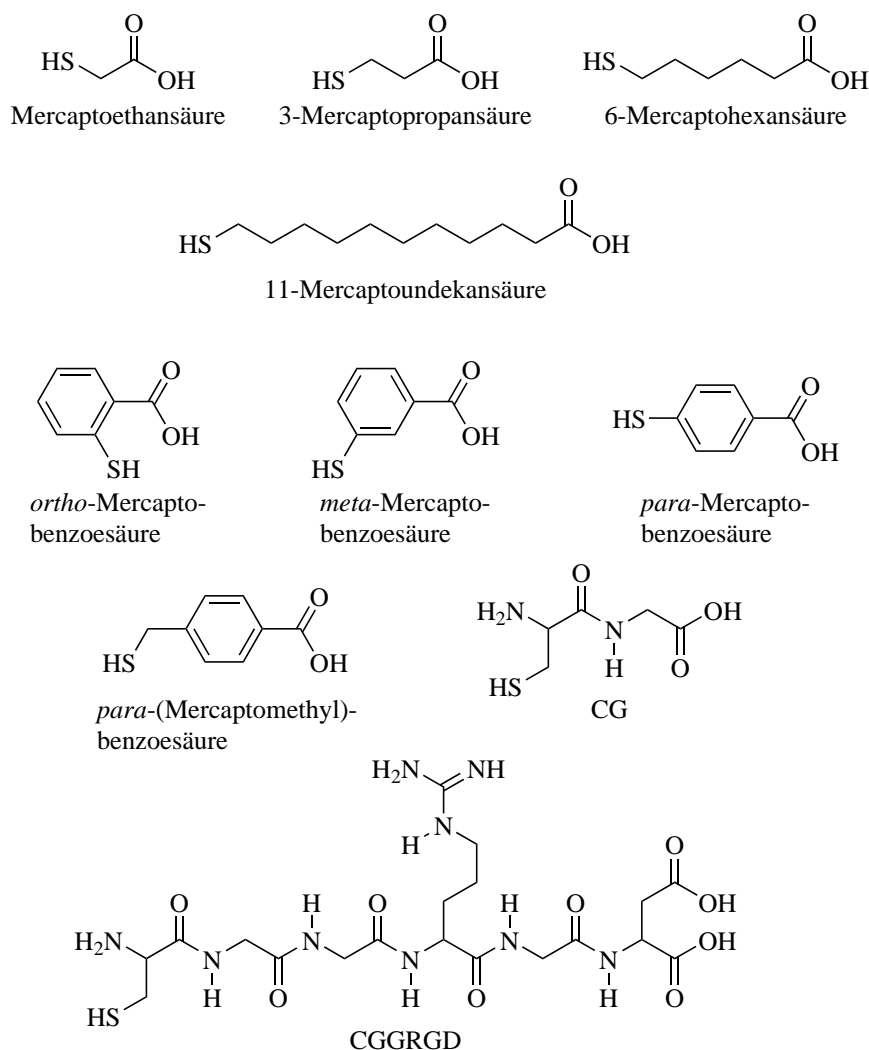


Abb. 6.66: Strukturen der verwendeten Liganden.

Die erste Untersuchung galt der Reaktion der Mercaptoethansäure mit HAuCl_4 . Bei der Reaktion kommt es wie bereits erwähnt zur Entfärbung der Lösung und zur Bildung eines weißen Niederschlags, der sich durch die Zugabe von Ammoniak wieder auflöst. Von diesem Reaktionsgemisch wurde ein ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 6.67 unten) aufgenommen und mit der reinen Mercaptoethansäure (oberes Spektrum) verglichen. Wie auch bei den Nanopartikel zeigt sich eine Vielzahl von Signalen, die so nicht erwartet wurden. Der freie Ligand scheint während der Reaktion quantitativ umgesetzt worden zu sein, da für diesen kein Signal mehr erhalten wurde. Des Weiteren ist zu beobachten, dass sowohl vier relativ scharfe Signale als auch einige breite Signale erhalten werden. Ein Vergleich mit den Signalen aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Nanopartikel stabilisiert mit MES (Abbildung 6.2) führt zu der Annahme, dass es sich auch bei diesen Signalen um Nanopartikel handeln könnte. Sowohl die Verschiebung als auch die Breite der Signale spricht für diese Annahme. Dies würde bedeuten, dass das Gold nicht nur auf die Oxidationsstufe 1, sondern auch auf 0, reduziert wurde. Damit wäre für die Darstellung von Nanopartikeln das eigentliche Reduktionsmittel nicht nötig.

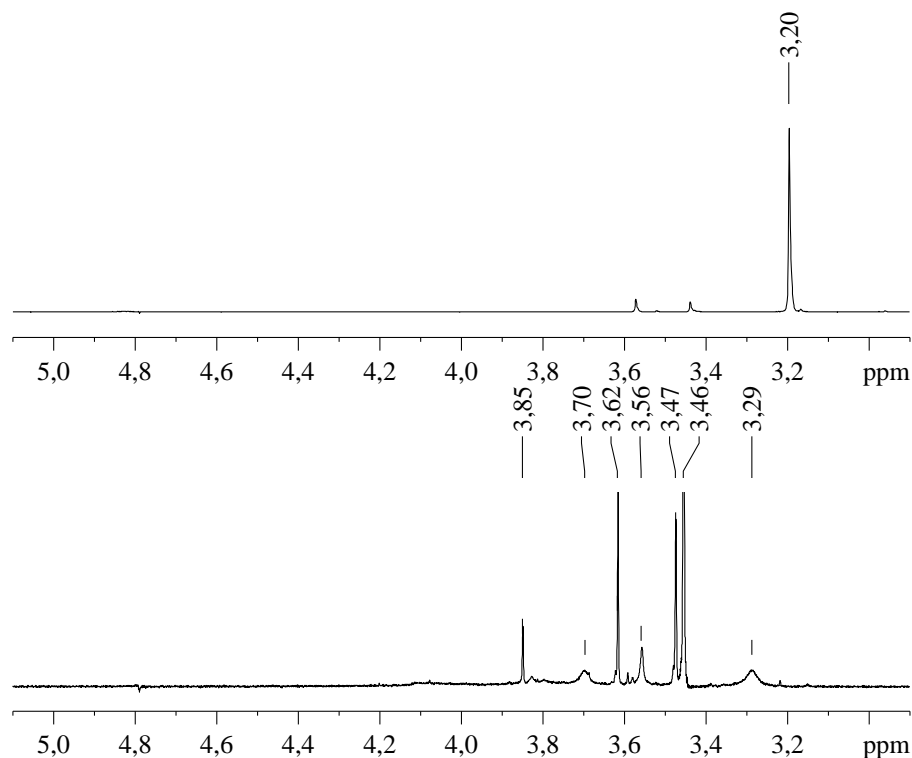


Abb. 6.67: ^1H -NMR-Spektren von freier MES (oben, 300 MHz) und MES nach der Reaktion mit Tetrachloridogoldsäure (unten, 300 MHz).

Eine genauere Charakterisierung der Verbindungen, die die scharfen Signale verursachen ist mit dieser Methode nicht möglich. Es ist jedoch denkbar, dass es zur Bildung unterschiedlicher Gold-Thiolat-Komplexe gekommen ist, die in Lösung unterschiedliche Oligomere ausbilden können.^[201,202]

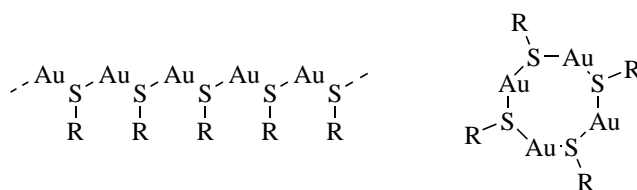


Abb. 6.68: Schematische Darstellung von Gold-Thiolat-Oligomeren.

Um eine eventuelle Charakterisierung der Verbindungen zu ermöglichen wurden Gemische dieser Komponenten mit der Massenspektrometrie untersucht. Jedoch konnten aufgrund der Komplexität der Signale hieraus keine weiteren Informationen erhalten werden.

Bei dem nächst höheren Homologen sieht das ^1H -NMR-Spektrum im Gegensatz zur Mercaptoethansäure einfacher aus. So erhält man bei der 3-Mercaptopropansäure (siehe Abbildung 6.69 unten) zwei Paare von Triplets, von dem das intensivere Signal dem Disulfid zugeordnet werden kann.^[188] Für die beiden anderen Signale konnte keine Zuordnung getroffen werden, da sie nicht dem Edukt entsprechen. Wie auch zuvor bei der Mercaptoethansäure zeigen sich auch in diesem Spektrum Signale mit sehr großer Halbwertsbreite, die von der Verschiebung ebenfalls mit den Signalen der Nanopartikel übereinstimmen (Vgl. Abbildung 6.12). Somit ist davon auszugehen, dass es bei der Zusammengabe von HAuCl_4 mit MPS ebenfalls zur Bildung von Nanopartikeln kommt.

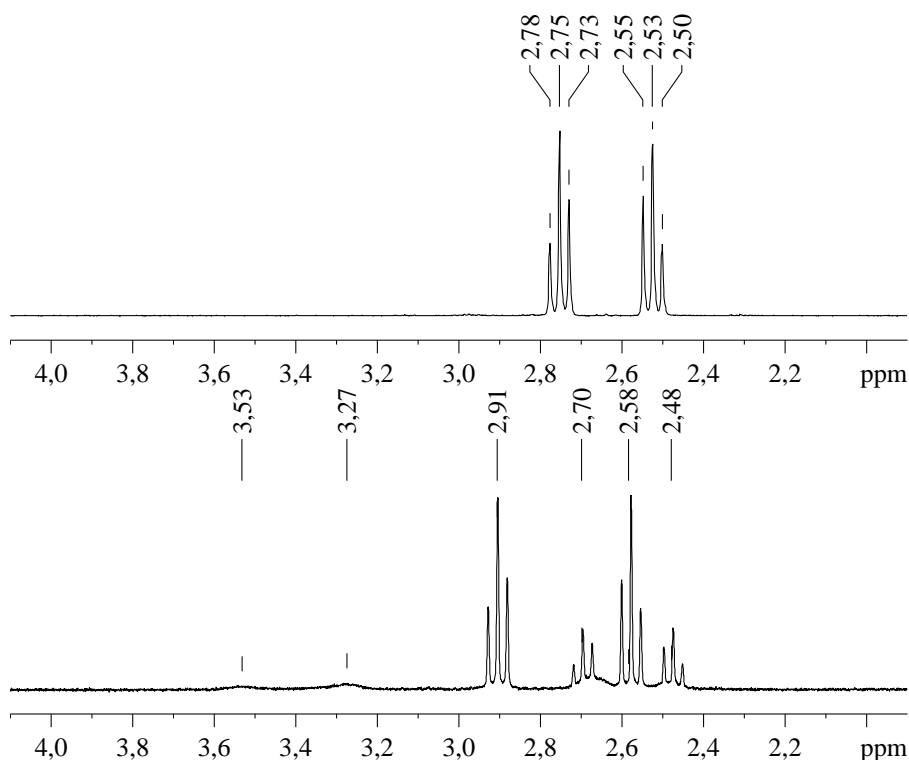


Abb. 6.69: ^1H -NMR-Spektren von freier MPS (oben, 300 MHz) und MPS nach der Reaktion mit Tetrachloridogoldsäure (unten, 300 MHz).

Die zuvor gemachten Beobachtungen setzen sich bei der 6-Mercaptohexansäure fort. Im in Abbildung 6.70 dargestellten Spektrum ist diesmal jedoch nur ein Satz an schmalen Signalen zu erkennen. Diese lassen sich erneut dem Disulfid zuordnen. Im Untergrund des Spektrums, teilweise von den Signalen überlagert, befinden sich deutlich die breiten Signale, die im Vergleich mit dem Spektrum aus Abbildung 6.21 auf Nanopartikel schließen lassen.

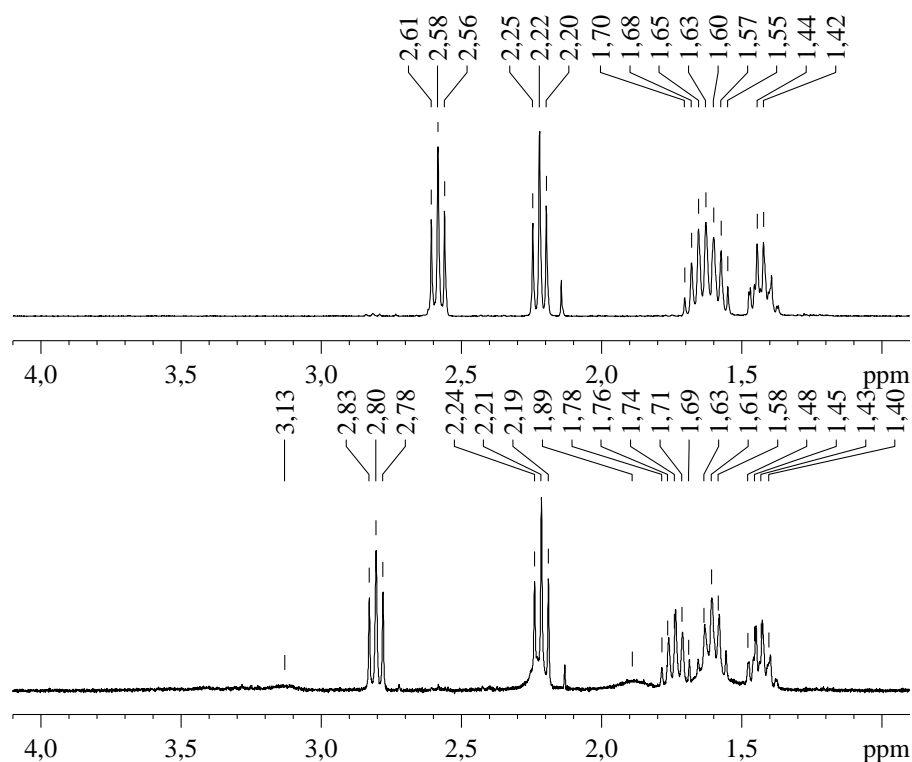


Abb. 6.70: ^1H -NMR-Spektren von freier MHS (oben, 300 MHz) und MHS nach der Reaktion mit Tetrachloridogoldsäure (unten, 300 MHz).

Bei den Reaktionen der aromatischen Liganden mit der Tetrachloridogoldsäure werden abweichende Beobachtungen zu gemacht. Durch die Tatsache, dass die Liganden im basischen Milieu gelöst werden müssen, kommt es bei der Zusammengabe der Edukte zum Ausfallen eines orange-bräunlichen Feststoffes. Ursache dafür ist die schlechte Löslichkeit der Liganden in Form der Komplexe bei teilweise neutralisiertem Medium. Durch Zugabe von deuteriertem Ammoniak kann dieser Feststoff wieder in gelöst werden. Das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum für die Reaktion der *ortho*-Mercaptobenzoessäure mit Tetrachloridogoldsäure ist nachfolgend in Abbildung 6.71 gezeigt. Zu erkennen sind hier ein Satz schmaler und drei breite Signale, die eine Feinaufspaltung aufweisen. Die scharfen Signale entsprechen zwei Dubletts und zwei Tripletts, was auf einen 1,2-substituierten Benzolring schließen lässt. Die größeren Werte für die chemische Verschiebung lassen wie zuvor auch auf das Disulfid schließen. Die breiteren Signale, die keine genaue Multiplizität erkennen lassen, haben chemische Verschiebungen, die im Vergleich mit dem Spektrum in Abbildung 6.30 nur teilweise den Signalen der Nanopartikel entsprechen. Die Form der Signale spricht jedoch dafür, dass es sich hier auch um Nanocluster oder -partikel handeln könnte. Eine weitere Möglichkeit wären eventuell auch polymere Strukturen, der Komplexe.

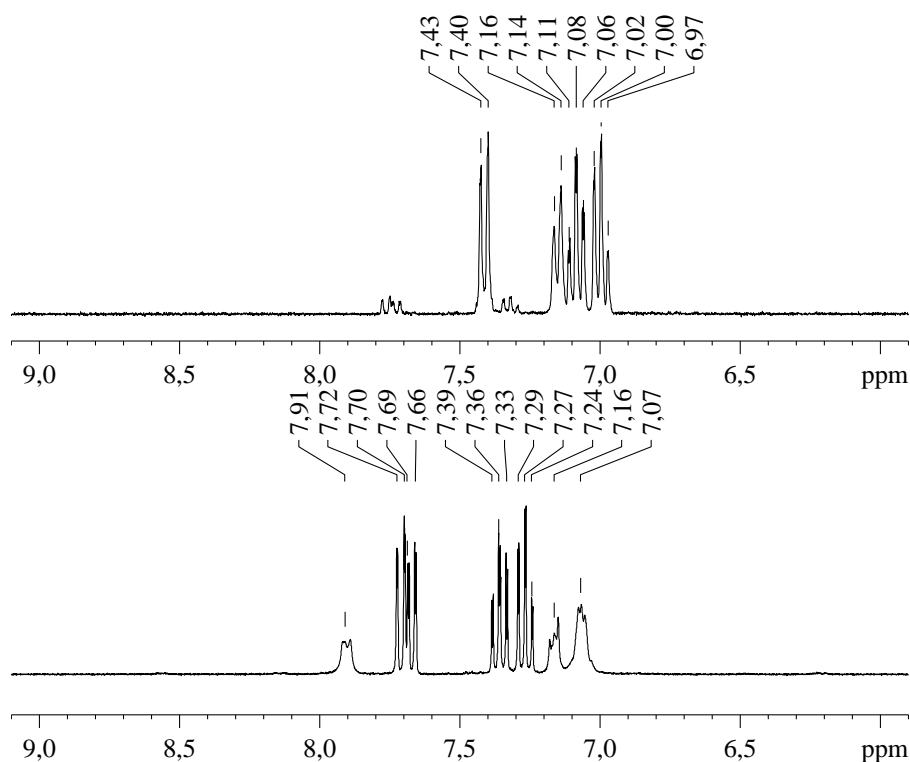


Abb. 6.71: ^1H -NMR-Spektren von freier *o*-MBS (oben, 300 MHz) und *o*-MBS nach der Reaktion mit Tetrachloridogoldsäure (unten, 300 MHz).

Die *meta*-Mercaptobenzoessäure verhält sich während der Reaktion visuell gleich dem *ortho*-Derivat. Im gemessenen ^1H -NMR-Spektrum sind diverse Signale zu erkennen, von denen einige schmal sind und die Multiplizitäten von einem Singulett (8,03 ppm), zwei Dubletts (7,74 und 7,68 ppm) und einem Triplett (7,41 ppm) besitzen. Diese Signale lassen sich dem Disulfid zuordnen. Die verbleibenden Signale sind signifikant breiter und könnten auf Nanopartikel hindeuten. Allerdings ist auch hier die Übereinstimmung mit dem Spektrum aus Abbildung 6.36 nicht so ausgeprägt wie in den Fällen zuvor, weswegen nicht geklärt werden kann, welche Verbindungen sich hinter diesen Signalen verbergen.

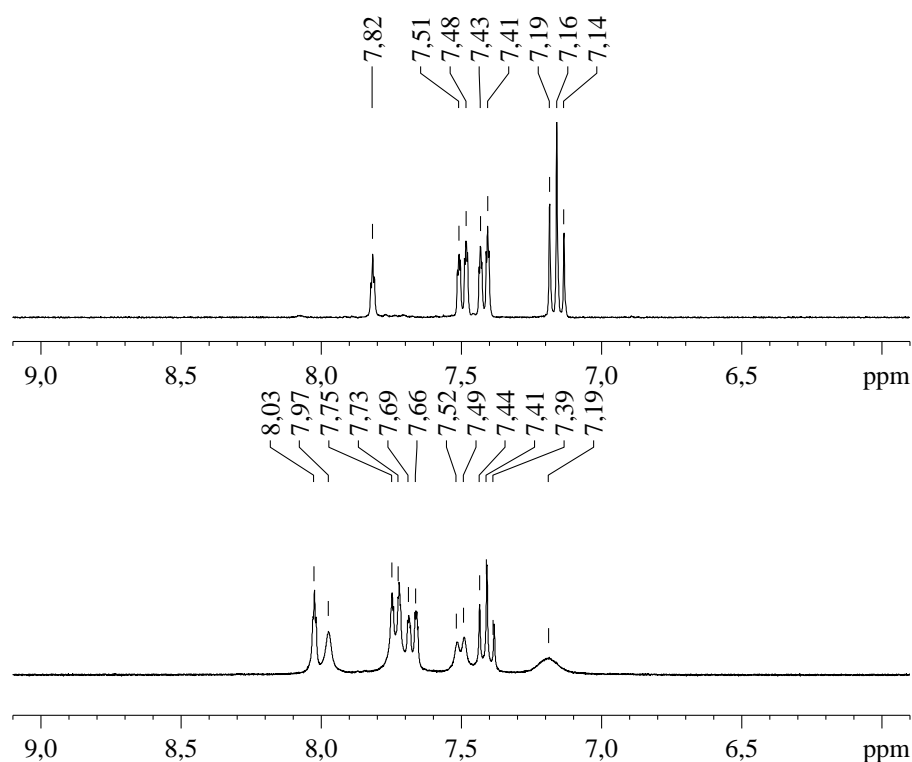


Abb. 6.72: ^1H -NMR-Spektren von freier *m*-MBS (oben, 300 MHz) und *m*-MBS nach der Reaktion mit Tetrachloridogoldsäure (unten, 300 MHz).

In Abbildung 6.73 ist das Spektrum des Gemisches von Tetrachloridogoldsäure mit *para*-Mercaptobenzoessäure dargestellt. Es zeigt als Hauptprodukt das Disulfid, welches Signale in Form von zwei Dubletts verursacht. Allerdings ist an diesen zu erkennen, dass sich noch andere Signale darunter verbergen. In der dargestellten Vergrößerung des Bereiches zwischen 7,0 und 7,2 ppm ist zu erkennen, dass zwei Signale mit großer Halbwertsbreite detektiert werden. Dieser Befund entspricht recht genau dem Spektrum aus Abbildung 6.42, wo die Nanopartikel mit diesem Liganden abgebildet sind. Durch dieses Ergebnis lässt sich vermuten, dass auch diese Signale durch Nanopartikel verursacht werden. Allerdings ist ungeklärt, warum diese eine kleinere chemische Verschiebung als das Edukt aufweisen.

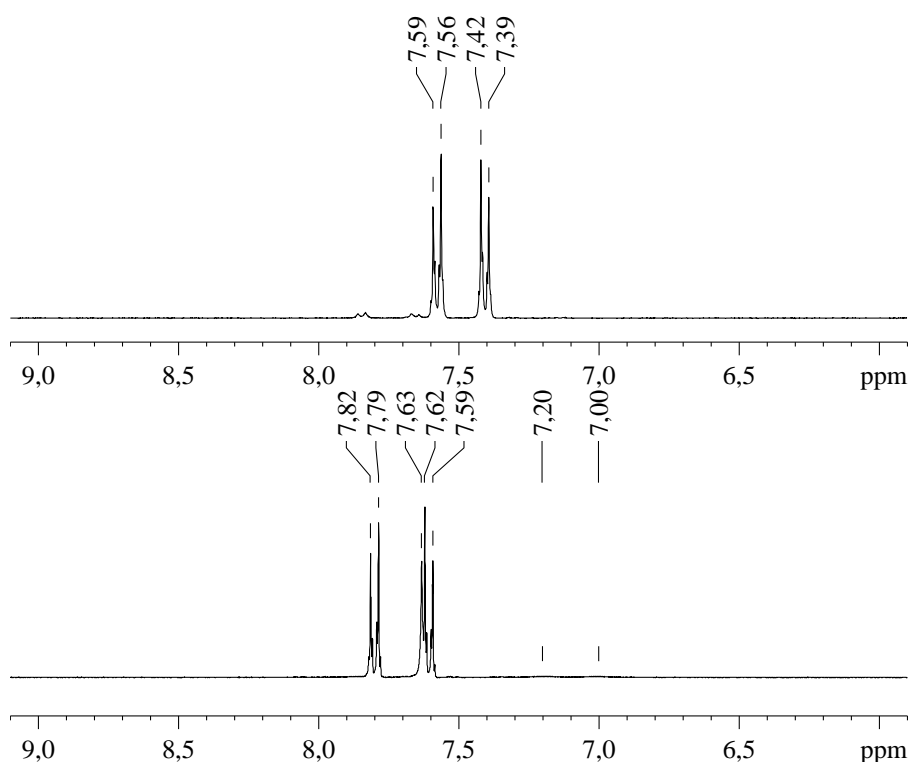


Abb. 6.73: ^1H -NMR-Spektren von freier *p*-MBS (oben, 300 MHz) und *p*-MBS nach der Reaktion mit Tetrachloridogoldsäure (unten, 300 MHz).

Ähnlich den Ergebnissen der Nanopartikel-Synthese (Abbildung 6.49) ist im ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches aus *p*-MMBS und HAuCl_4 kaum ein Unterschied zwischen den erhaltenen Signalen zu erkennen (Abbildung 6.74). Im aromatischen Bereich erscheinen zwei neue Signale, die jedoch nicht genauer zugeordnet werden können. Das zu erwartende Disulfid sollte aufgrund der anderen chemischen Umgebung zumindest an der Methylen-Gruppe eine abweichende chemische Verschiebung besitzen. Abschätzung mit Inkrement-Rechnungen würden einen um 0,45 ppm höheren Wert erwarten lassen.^[180]

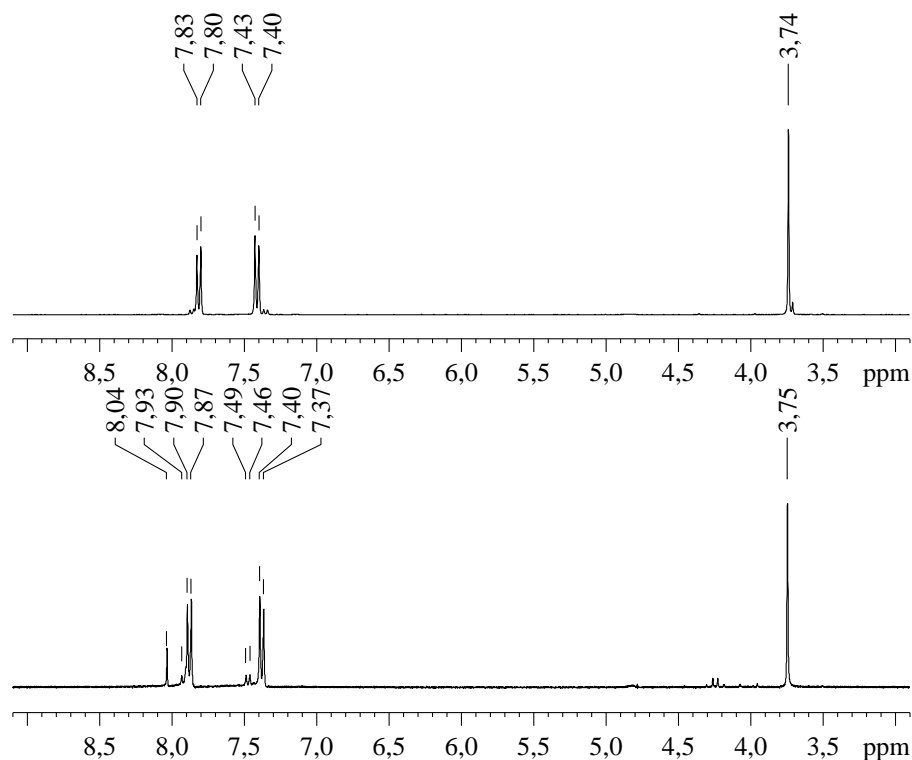


Abb. 6.74: ^1H -NMR-Spektren von freier *p*-MMBS (oben, 300 MHz) und *p*-MMBS nach der Reaktion mit Tetrachloridogoldsäure (unten, 300 MHz).

Als letzter Ligand wurde das Dipeptid CG mit der Tetrachloridogoldsäure zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 6.75 gezeigt. Nach der Reaktion lässt sich jedoch kein Signal einer Verbindung zuordnen. Allerdings zeigt ein Vergleich mit dem Spektrum aus Abbildung 6.55, dass sich die Signale mitunter sehr ähneln. Besonders die Signale um 3,0 ppm fallen auf, da diese im Gemisch stärker ausgeprägt sind als in dem Spektrum der Partikel. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Glycin-Derivate, die aufgrund ihres diastereomeren Charakters solche Aufspaltungen mit einem Dublett von Dubletts zeigen.

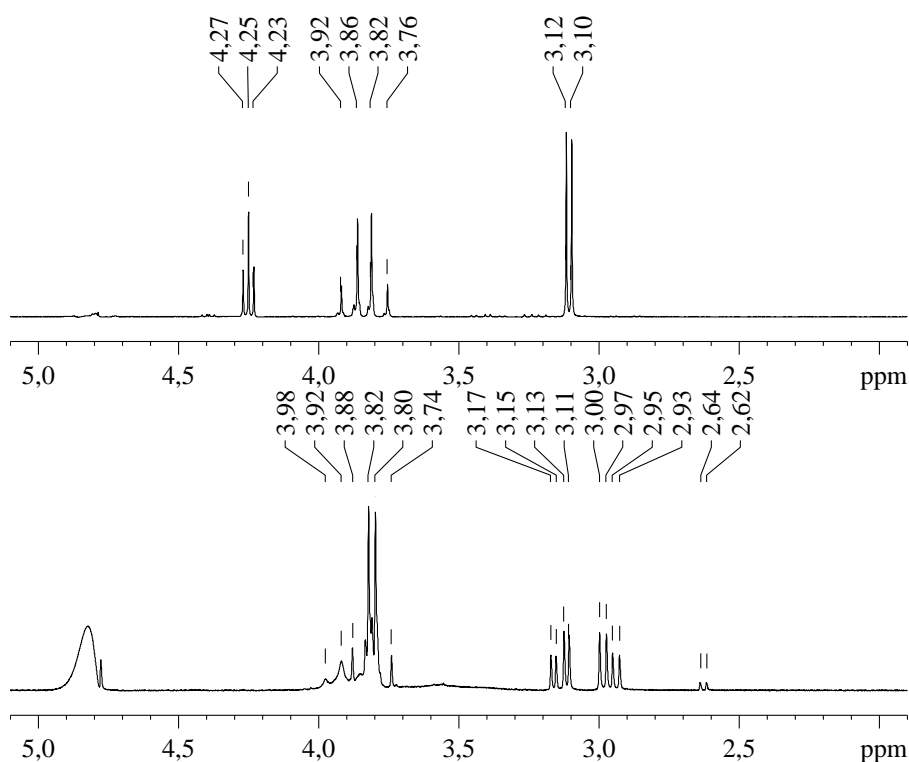


Abb. 6.75: ^1H -NMR-Spektren von freiem CG (oben, 300 MHz) und CG nach der Reaktion mit Tetrachloridogoldsäure (unten, 300 MHz).

6.2.2 ^{35}Cl -NMR-Untersuchungen

Nach den ^1H -NMR-Messungen folgten Untersuchungen des Chlors während der Reaktion. Chlor besitzt zwei NMR-aktive Isotope, die jeweils ein starkes Quadrupolmoment besitzen. In beiden Isotopen beträgt der Kernspin jeweils $\frac{3}{2}$. Die weiteren kernspezifischen Daten sind in der folgenden Tabelle 6.15 zusammengefasst. Für Messungen dieses Elementes wird primär das Isotop ^{35}Cl verwendet, da seine Empfindlichkeit fast zweimal größer ist. Dagegen sind die Halbwertsbreiten beim Isotop ^{37}Cl kleiner und damit die Auflösung besser. Da die Linien aber dennoch mehrere Kilohertz breit sein können, wird in der Regel der empfindlichere Kern ^{35}Cl vermessen und die Signalverbreiterung toleriert.

Tab. 6.15: Kernspezifische Daten der Chlor-Isotope^[196]

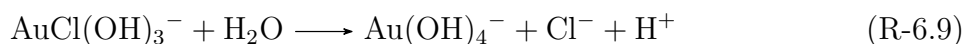
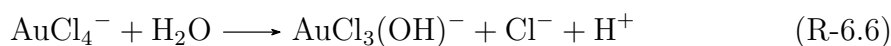
Ligand	^{35}Cl	^{37}Cl
nat. Häufigkeit / %	75,76	24,24
$\gamma / 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2,6242	2,1843
$Q / 10^{-30} \text{ m}^2$	-8,165	-6,435
rel. Empfindlichkeit	0,004 72	0,002 72

Für die Messungen wurde als erstes ein ^{35}Cl -NMR-Spektrum einer 0,1 M Natriumchlorid-Lösung (50 μmol NaCl in 500 μL D_2O) als Referenz aufgenommen. Das Integral des erhaltenen Signals wurde von einem Bereich zwischen 10 und -10 ppm festgelegt und auf einen Wert von 100 kalibriert. Für alle nachfolgenden Messungen wurden das Integral im gleichen Bereich festgelegt und auf diesen Wert bezogen. Dies ist möglich, wenn alle Messungen unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden. Dazu gehören sowohl die Parameter der Messung (z.B. Pulslänge, Anzahl der Scans, Signalverstärkung usw.) als auch die der digitalen Verarbeitung (Datenpunkte, Exponentialmultiplikation usw.) des Spektrums. Unter diesen Umständen ist es möglich, aus dem Integral der NMR-Probe den Chlorid-Gehalt zu bestimmen.

Um dies zu verifizieren, wurde für die erste Messung eine Natriumchlorid-Probe angesetzt, die sowohl mittels NMR als auch über Potentiometrie in der Abteilung für Mikroanalytik untersucht wurde. Die angesetzte Lösung hatte einen theoretischen Chlorid-Gehalt von 25,41 μmol . Die Bestimmung durch die Potentiometrie ergab einen mittleren Wert von 25,62 μmol . Dagegen erhielt man für das Integral im ^{35}Cl -NMR-Spektrum einen Wert von 53,30, woraus sich ein Chlorid-Gehalt von 27,67 μmol errechnen lässt. Die Abweichung dieser beiden Werte beträgt ca. 8 %. Damit konnte gezeigt werden, dass die Methode generell geeignet ist, den Chlorid-Gehalt in Proben zu bestimmen.

Als nächste Probe wurde die reine, gelöste Tetrachloridogoldsäure gemessen. Bei 5 μmol HAuCl_4 , die in die Probe gegeben werden, liegt die theoretische, maximale Chlorid-Menge bei 20 μmol . In dem erhaltenem Spektrum wurde ein scharfes Signal bei $-0,04$ ppm detektiert, welches ein Integral von 0,54 aufwies. Hieraus berechnet sich ein Chlorid-Gehalt von ca. 0,28 μmol . Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem gefundenen Signal um freie Chlorid-Ionen handelt, die eine chemische Verschiebung von ca. 0 ppm haben, und nicht um gelöste AuCl_4^- -Ionen. Verbindungen dieser Art zeigen trotz ihrer geringen Größe bereits sehr breite Signale und werden nur in hoch-konzentrierten Proben detektiert. Der Grund für diesen Effekt sind die vier Chlorid-Ionen in unmittelbarer Nachbarschaft, die ihre Relaxationszeiten gegenseitig noch weiter verkürzen. Des Weiteren besitzen solche Signale chemische Verschiebungen im Bereich von 100 – 500 ppm.^[203,204] Beim Tetrachloridoaurat handelt es sich um einen stabilen Komplex, sodass dieser kaum nach der Reaktionsgleichung R-6.3 dissoziiert. Von Bjerrum wurden die folgenden Dissoziations- bzw.

Austauschreaktionen aufgestellt, durch die die gefundene Chlorid-Menge erklärt werden kann:^[205]



Anschließend wurde ein ^{35}Cl -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von Tetrachloridogoldsäure mit Mercaptoethansäure gemessen. In dieser Probe wurde ein scharfes Signal bei 0,51 ppm gefunden, was ebenfalls freien Chlorid-Ionen zuzuordnen ist. Im Reaktionsgemisch ist die Signalintensität viel größer, da wie erwartet durch die Reaktion Chlorid-Ionen freigesetzt werden. Die Auswertung des Integrals in dieser Probe ergab einen Wert von 34,62, was bezogen auf den Standard einem Chlorid-Gehalt von etwa 17,97 μmol entspricht. Die in Abbildung 6.76 dargestellten Spektren zeigen links die Messung des Natriumchlorids, in der Mitte der Tetrachloridogoldsäure und rechts des Gemisches von Tetrachloridogoldsäure mit Mercaptoethansäure.

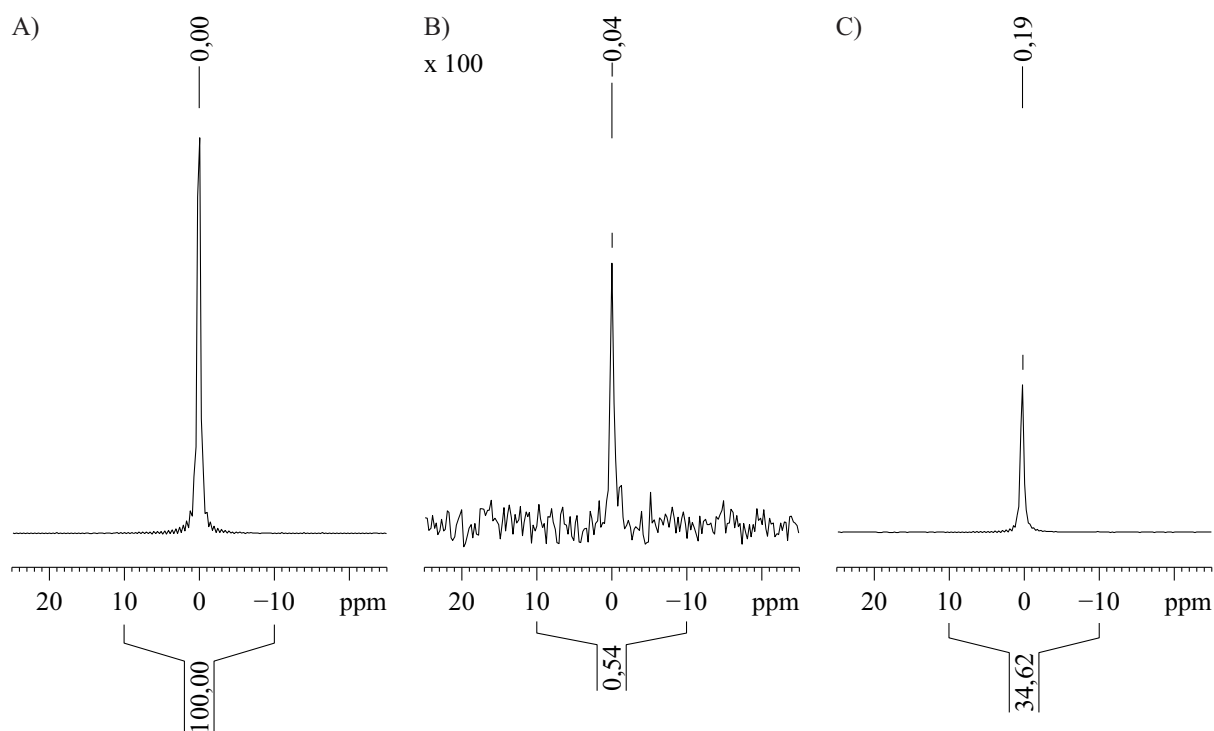


Abb. 6.76: ^{35}Cl -NMR-Spektren von A) 0,1 M Natriumchlorid-Lösung, B) Tetrachloridogoldsäure (um Faktor 100 vergrößert) und C) Tetrachloridogoldsäure nach Reaktion mit MES (300 MHz).

Nach der Reaktionsgleichung R-6.1 wäre zu erwarten, dass drei Mol Chlorid pro Mol Tetrachloridogoldsäure freigesetzt werden. Das gefundene Ergebnis entspricht jedoch einem

Verhältnis von ca. 1:3,6. Dies könnte bedeuten, dass ein Teil der Gold-Ionen nur noch Thiole als Liganden trägt. Aufgrund der stärkeren Bindung des Schwefels an das Gold und einen Überschuss an Thiol wäre das als Erklärung möglich. Es könnte jedoch auch sein, dass die Gold(III)-Ionen teilweise auf die Oxidationsstufe 0 reduziert wurden. Das würde sich mit den Ergebnissen der ^1H -NMR-Spektren decken, bei denen die vorhandenen breiten Signale für Nanocluster sprechen.

Die weiteren Liganden verhalten sich ähnlich, weswegen auf eine Darstellung der dazugehörigen Spektren an dieser Stelle verzichtet wird. Die Abbildungen der verbliebenen Spektren lassen sich im Anhang in Kapitel 10.1 ab Seite 163 einsehen. Die Ergebnisse werden nachfolgend in Tabelle 6.16 zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass der Wert des Integrals stets ungefähr gleich groß ist, was somit immer einer nahezu gleichen Menge an Chlorid entspricht. Die weiteren Erklärungen gestalten sich analog zur Messung mit der Mercaptoethansäure. Der abweichende Wert der 11-Mercaptoundecansäure ist in einer höheren Verdünnung begründet, da sich der gebildete Niederschlag nicht direkt unter den Bedingungen lösen wollte. Daher wurden hier 200 μL mehr an Ammoniak hinzugegeben, bis die Lösung klar war. Unter Berücksichtigung dieser Verdünnung entspricht der Chlorid-Gehalt sehr genau den anderen Proben.

Tab. 6.16: Bestimmung des Chlorid-Gehaltes über ^{35}Cl -NMR beim Einsatz von 5 μmol HAuCl_4

Ligand	Integral	$n(\text{Cl}^-)$ / μmol
Tetrachloridogoldsäure ohne Ligand	0,54	0,28
Mercaptoethansäure	34,62	17,97
3-Mercaptopropansäure	33,96	17,63
6-Mercaptohexansäure	34,66	17,99
11-Mercaptoundecansäure	24,72	17,96
<i>ortho</i> -Mercaptobenzoessäure	34,39	17,85
<i>meta</i> -Mercaptobenzoessäure	34,01	17,65
<i>para</i> -Mercaptobenzoessäure	32,91	17,08
<i>para</i> -(Mercaptomethyl)-benzoessäure	35,00	18,17
CG	34,42	17,87

6.2.3 DCS-Untersuchungen

Da die vorangegangenen Untersuchungen angedeutet haben, dass sich Nanopartikel gebildet haben, wurde das Gemisch mit Hilfe der differentiellen Zentrifugalsedimentation analysiert. Die Ergebnisse der Gemische mit aliphatischen Liganden sind nachfolgend in Abbildung 6.77 dargestellt und bestätigen die NMR-Signale. Es wurden jeweils Nanopartikel im Bereich um 2 nm erhalten. Im Vergleich zu den zuvor gezielt synthetisierten Partikeln

ist die Größenverteilung jedoch etwas breiter. Im Fall der 11-Mercaptoundecansäure ist des Weiteren ein breites Signal zu sehen, welches wahrscheinlich durch Agglomeration auftritt, da die Löslichkeit dieser Partikel oder anderer Spezies im Wasser begrenzt ist.

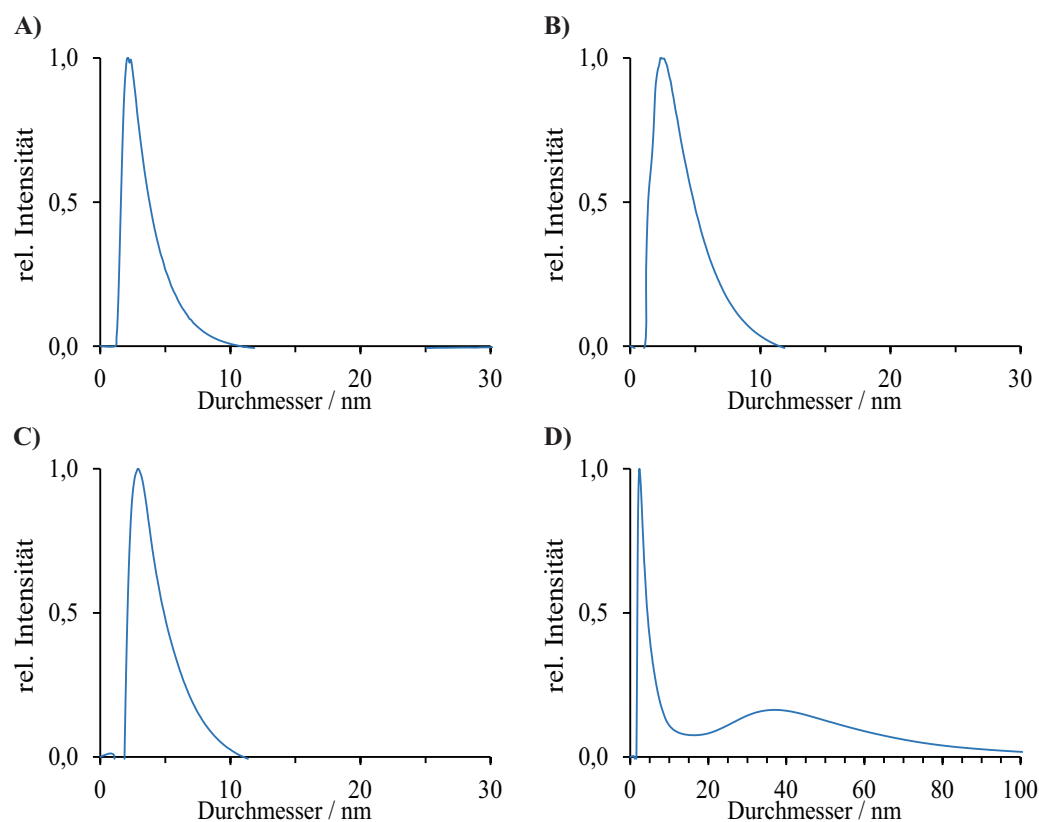


Abb. 6.77: Ergebnisse der DCS der Gemische aus Tetrachloridogoldsäure und A) MES, B) MPS, C) MHS und D) MUS.

Die Zusammengabe der Tetrachloridogoldsäure mit den aromatischen Liganden führte ebenfalls zur Darstellung kleiner Gold-Nanopartikel. Jedoch sind die Systeme in diesen Fällen sehr polydispers. Grund dafür ist auch hierfür die mangelhafte Löslichkeit der Liganden, wodurch ein großer Anteil der Partikel agglomeriert. Die erhaltenen Größenverteilungen sind in der Abbildung 6.78 graphisch dargestellt.

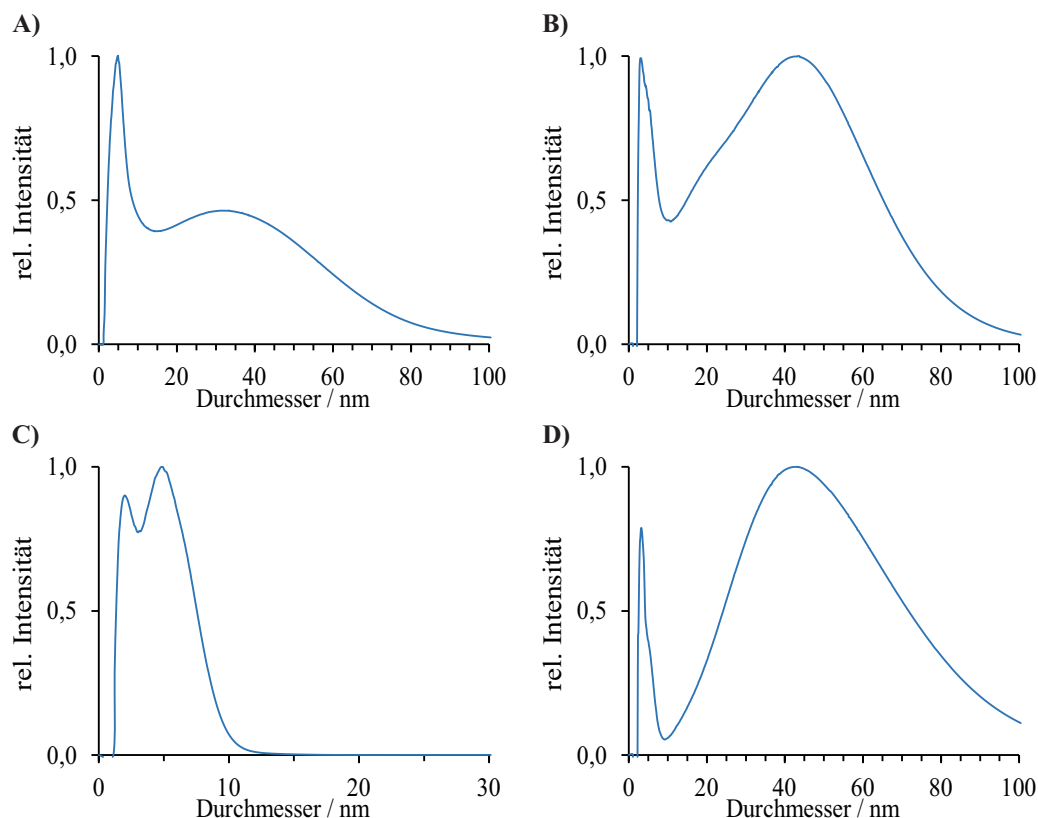


Abb. 6.78: Ergebnisse der DCS der Gemische aus Tetrachloridogoldsäure und A) *o*-MBS, B) *m*-MBS, C) *p*-MBS und D) *p*-MMBS.

Als letzter Ligand wurde auch das Dipeptid untersucht. Auch hier kommt es zur Detektion von kleinen Nanopartikeln, die jedoch aufgrund der Agglomeration auch mit größeren Signalen einhergehen.

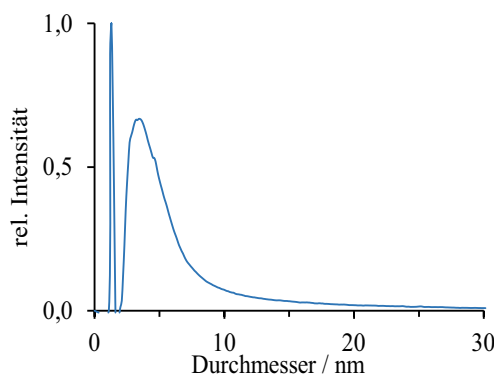


Abb. 6.79: Ergebnis der DCS des Gemisches aus Tetrachloridogoldsäure und CG.

Die Ursache für die beobachteten Agglomerationen könnte in einer erhöhten Elektrolyt-Konzentration liegen. Die Proben wurden für diese Messungen nicht aufgereinigt, sondern nach der Zusammengabe der Edukte zeitnah analysiert. Demzufolge kann es besonders bei den empfindlichen schwerer löslichen Systemen zur Bildung von Agglomeraten kommen.

6.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für Gold-Thiolat-Gemische

Eine Zusammengabe der Tetrachloridogoldsäure mit einem Thiol führt direkt zu einem Farbumschlag. Bei den kurzen, aliphatischen Liganden werden die Proben farblos. In Systemen, wo zur besseren Löslichkeit des Liganden Ammoniak zugesetzt werden musste, schlug die Farbe von hell-gelb nach orange-braun um. Dies könnte auf eine teilweise Bildung von Gold(III)-hydroxid hindeuten, das in Wasser auch schlecht löslich ist. In den ^1H -NMR-Spektren ist zu erkennen, dass das Hauptprodukt dieser Umsetzung das jeweilige Disulfid ist. Eine Ausnahme stellt die Mercaptoethansäure dar, wo in dem entsprechenden Spektrum mehr als ein scharfes Signal detektiert wurde. Das Edukt hingegen wird quantitativ umgesetzt. Hinzu kommen jeweils Signale, die sehr breit sind und höhere chemische Verschiebungen aufweisen. Dies stellt einen Hinweis auf die Bildung von Nanopartikeln dar. Diese Vermutung wurde anschließend mit Hilfe der differentiellen Zentrifugalsedimentation überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass in sämtlichen Proben Partikel mit einem Durchmesser von ca. 2 nm gefunden wurden. Bei Liganden, die eine schlechte Wasserlöslichkeit besitzen, kommt es zu einer erhöhten Agglomeration, was sich auch in den Graphen der DCS widerspiegelt. Bei der Messung von ^{35}Cl -NMR-Spektren kann mit Hilfe einer Referenz aus Natriumchlorid der Chlorid-Gehalt bestimmt werden. Dieser war in allen Probe ungefähr gleich. Jedoch war er jeweils größer als der zu erwartende Wert von 15 μmol . Dieses Ergebnis zeigt, dass Gold-Atome oder -Ionen ohne ein gebundenes Chlorid-Ion vorliegen müssen. Dies ist dann der Fall, wenn das Gold zur elementaren Spezies reduziert wurde und sich Nanopartikel gebildet hätten. Eine zweite Erklärung wäre, dass das verbliebene Chlorid-Ion durch ein Wassermolekül substituiert wurde. Allerdings ist die Bindung zwischen Gold und Chlor relativ stark, so dass damit nicht der gefundene Überschuss an Chlor im ganzen erklärt werden könnte. Insofern sind alle Ergebnisse zu diesen Gemisch stimmig und schlüssig, und bereits die Zugabe des Thiols zur Tetrachloridogoldsäure führt zur Bildung von ultrakleinen Nanopartikeln.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Übertragung der zuvor etablierten Synthese von ultrakleinen Nanopartikeln auf andere Systeme funktionierte bei teilweiser Anpassung der Aufreinigungsschritte. Bei aliphatischen Mercaptocarbonsäuren ist die Reduktion mit Natriumborhydrid im wässrigen Medium direkt übertragbar. Eine anschließende Ausfällung der Nanopartikel und das Waschen mit Hilfe einer Zentrifuge funktionierten ohne größere Verluste von Gold. Die durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Nanopartikel lassen deutlich erkennen, dass die erhaltenen Signale eine signifikante Verschiebungsänderung erfahren, die auf den Effekt der *Knight*-Verschiebung zurückzuführen ist. Hierbei lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Verschiebungsänderung und dem Abstand zur Partikeloberfläche erkennen. Die senkrechte Ausrichtung der Liganden zur Oberfläche ist daran abzulesen, da die Methylen-Gruppen nahe der Carboxyl-Gruppe stets kleinere Änderungen in der chemischen Verschiebung erfahren. Mit Hilfe von HSQC- und HMBC-Spektren konnte gezeigt werden, dass auch die Kohlenstoff-Atome spektroskopisch erfasst werden können und diesem Effekt unterliegen. Auch hier findet sich eine Abhängigkeit vom Abstand zu Partikeloberfläche wieder. Des Weiteren zeigen die gemessenen Spektren, dass es keine chemischen Reaktionen am Liganden gegeben hat, da ansonsten in anderen Bereichen der Spektren Signale detektiert worden wären.

Für die aromatischen Mercaptobenzoessäure-Derivate ist die Synthese von Gold-Nanopartikeln ebenfalls übertragbar. Es ist allerdings notwendig, die Liganden vorab in ammoniakalischem Wasser zu lösen. Die beobachtete Stabilität der erhaltenen Partikel nimmt in der Reihe von *ortho* < *meta* < *para* zu. Als Grund dafür können sterische Abstoßungen zwischen der Partikeloberfläche und der Carboxyl-Gruppe genannt werden. Dies findet sich auch in den erhaltenen Spektren wieder, in denen immer ein signifikanter Anteil an entsprechendem Disulfid detektiert wurde. Diese Verunreinigungen stellt ein Problem dar, da die Messungen stets durch Überlagerungen verfälscht werden. Durch Extraktion mit Diethylether und Toluol können diese teilweise entfernt werden. Die aufgenommenen NMR-Spektren lassen aufgrund der großen Signalbreite und den nicht detektierbaren Kopplungen keinen Schluss auf den Zustand der Liganden zu. Bei der *ortho*- und *meta*-Mercaptobenzoessäure ist wie auch bei den aliphatischen Liganden eine deutliche Verschiebung zu erkennen, die durch die *Knight*-Verschiebung verursacht wird. Bei der *para*-Mercaptobenzoessäure wird ein entgegengesetzter Effekt detektiert, dessen Ursache nicht geklärt werden konnte. Da die Nanopartikel mit diesen Liganden eine eher mangelhafte Stabilität aufwiesen, ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, weitere Informationen über die aromatischen Liganden zu erhalten.

Die Analysen der Partikelgrößen lieferten bei verschiedenen Messmethoden gute Übereinstimmungen untereinander. Vor allem die differentielle Zentrifugalsedimentation und die diffusionsgewichtete NMR-Spektroskopie ergaben stets Werte, die sehr nah beieinander lagen. Die Größe der Nanopartikel wurde dabei mit allen Liganden zwischen ca.

1,7 und 4,4 nm bestimmt. Die Größenverteilungen mittels DCS sind alle nahezu monodispers. Ausnahme stellen der kleinste Ligand Mercaptoethansäure und die Peptide dar. Als eine sehr elegante Messtechnik hat sich die diffusionsgewichtete NMR-Spektroskopie erwiesen. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Diffusionskoeffizienten der Nanopartikel mitsamt der organischen Hülle bestimmen. Durch Anwenden der *Stokes-Einstein*-Gleichung kann daraus der hydrodynamische Durchmesser errechnet werden. Wie bereits erwähnt, steht dieser Messwert in sehr gutem Einklang mit Messdaten der differentiellen Zentrifugalsedimentation und auch den angefertigten HR-TEM-Bildern. Aufgrund der zerstörungsfreien Erfassung der Partikelgröße ist die diffusionsgewichtete Spektroskopie eine sehr wertvolle Messtechnik. Bei den Messungen mit der dynamische Lichtstreuung zeigte sich, dass diese Methode für ultrakleine Nanopartikel eher ungeeignet ist, da schon geringe Verunreinigungen dazu führen, dass die entsprechenden Partikelsignale nicht mehr detektiert werden. In den TEM-Bildern zeigt sich, dass die Partikel, obwohl sie so klein sind, eindeutig verzwilligt sind. Allerdings gibt es auch Ausnahmen, die einkristalline Partikel zeigen. Jedoch besitzen diese keine definierte Morphologie.

Die Zusammengabe der Tetrachloridogoldsäure mit einem Thiol führt direkt zu einem Farbumschlag. Mit den aliphatischen Liganden werden dabei farblose Lösungen erhalten. In den aromatischen Systemen, wo Ammoniak zugesetzt werden musste, um die Löslichkeit des Liganden zu erhöhen, schlug die Farbe von hell-gelb nach orange-braun um. Dies könnte durch eine Bildung von Gold(III)-hydroxid erklärt werden, welches in Wasser ebenfalls schlecht löslich ist. In den ^1H -NMR-Spektren sieht man, dass das Edukt quantitativ umgesetzt wurde. Das Hauptprodukt ist mit Ausnahme der Mercaptoethansäure stets das entsprechende Disulfid. Bei der Mercaptoethansäure erscheinen in dem entsprechenden Spektrum mehr als ein scharfes Signal. Hinzu kommen in allen Spektren jeweils Signale, die sehr breit sind und eine höhere chemische Verschiebung besitzen. Mehrheitlich stimmen diese Signale mit denen der Nanopartikel überein, weswegen von einer Bildung der gleichen ausgegangen werden kann. Eine Bestätigung dessen liefert die Analyse des Gemisches mit der differentiellen Zentrifugalsedimentation. Hierbei stellte sich heraus, dass in allen Proben Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 2 nm vorhanden waren. Auffällig ist, dass bei Liganden, die eine schlechte Wasserlöslichkeit besitzen, eine erhöhte Agglomeration beobachtet werden konnte. Die Menge an freigesetztem Chlorid kann mit Hilfe von ^{35}Cl -NMR-Spektren und einer Referenz aus Natriumchlorid bestimmt werden. Die erhaltenen Werte waren in allen Proben ungefähr gleich. Es fiel jedoch auf, dass die Werte größer waren als erwartet. Bei einem theoretischen Chlorid-Gehalt von 15 μmol wurden Werte von etwa 17–18 μmol gemessen. Daraus lässt sich schließen, dass Gold-Atome oder -Ionen ohne ein gebundenes Chlorid-Ion vorliegen müssen. Dies wäre der Fall, wenn das Gold zur elementaren Spezies reduziert wurde und sich Nanopartikel gebildet hätten. Damit sind alle erhaltenen Ergebnisse zu den Gemischen einstimmig und schlüssig.

Die Zugabe von Thiolen zu Tetrachloridogoldsäure führt direkt zur Bildung ultrakleiner Nanopartikel, ohne dass ein weiteres Reduktionsmittel zugesetzt werden muss.

8 Summary

In this work, the well-established synthesis of ultra-small nanoparticles was transferred to other systems. In the presence of aliphatic mercaptocarboxylic acids, the reduction of gold by sodium borohydride led to good results. The resulting particles could be precipitated by adding hydrochloride acid and purified by centrifugation. No significant amount of gold was lost during these operations. ^1H -NMR spectroscopic studies led to peaks with significantly higher chemical shifts due to the Knight-shift. This change in the chemical shift was dependent on the distance to the nanoparticle surface (metallic core). The methylene protons near the surface experienced a significantly larger change in the chemical shift than the protons next to the carboxyl group. These facts showed that the ligands are vertically aligned. By measuring HSQC and HMBC spectra, ^{13}C -NMR data were also obtained. Due to the Knight-shift, these signals also showed considerable changes in the chemical shift, depending on the distance to the surface of the nanoparticle. As shown by the chemical shifts, the ligand on the particle surface did not chemically change, i.e. it is still the same compound as before.

The syntheses of the gold nanoparticles with aromatic mercaptobenzoic acid derivatives were also possible. Due to their poor solubility, the ligands needed to be dissolved in basic water. The stability of the systems depended on the position of the thiol function. The nanoparticles with the ortho-isomer were rather most unstable. When using the para-mercaptobenzoic acid, the particles were more stable, but the byproduct could not be removed completely. The byproduct was the corresponding disulfide formed by the oxidation of the thiol. Due to the high amounts of the disulfide, the signals of the nanoparticles were overlaid in the NMR spectra. These impurities were partially be removed by extraction with toluene or diethyl ether. The resulting spectra showed signals that had a higher chemical shift because of the Knight-shift. However, these signals had a large half width and no couplings between these signals were observed. Due to these facts, no conclusion about the nature ligands on the particles were possible. Due to the poor stability of those nanoparticles, it was not possible to get more information about those systems.

The analysis of the particle size was carried out by different methods that very well agreed with each other. The differential centrifugal sedimentation and the diffusion ordered spectroscopy led to diameters in the range of 1.7 to 4.4 nm. The dynamic light scattering showed a monodisperse particle size distribution except for the smallest ligand and the peptides. These ligands showed a tendency to agglomeration because of the interactions between the molecules. Dynamic light scattering was unsuitable for the measurement of the size of such ultra-small nanoparticles because small amounts of impurities would falsify the results. Diffusion ordered spectroscopy (DOSY) was a very valuable method for the measurement of the particle size because it was nondestructive. By this method, diffusion coefficients were measurable, and these values could be used to calculate the hydrodynamic diameter by the Stokes-Einstein-Equation. High-resolution TEM images of

two samples were in good agreement with these results. In these images, predominantly twinned crystals were found. Some single crystals could be found, but they did not show a special morphology.

When adding the thiol to a solution of chloroauric acid, a color change occurred. In case of the aliphatic ligands, the resulting solutions were colorless. When using the aromatic ligands the color changed to orange-brownish. As before, ammonia had to be added due to the poor solubility of the aromatic systems to increase the pH. The resulting ^1H -NMR spectra showed that the ligand was fully consumed. The main product was the corresponding disulfide. Several sharp NMR signals were found in case of the mercaptoacetic acid that could not be correlated. Broad signals were detected as well. These signals had a higher chemical shift and appeared to be in agreement with the signals of the nanoparticles detected before. When this mixture was analyzed by differential centrifugal sedimentation, nanoparticles were detected with a diameter of about 2 nm. The poor solubility of some ligands led to a higher rate of agglomeration. ^{35}Cl -NMR spectra were used to analyze the amount of chloride released during the reaction. For this, a standard solution of sodium chloride was measured first. The resulting values for all samples were almost identical and varied between 17 and 18 μmol . The theoretically necessary amount of chloride was 15 μmol because 5 μmol chloroauric acid were used. If more chloride was found, there must be gold containing species without bound chlorine. This could be explained by the reduction of the gold to the oxidation state zero. In this case it would be possible for nanoparticles to be formed. All obtained results were consistent and confirmed the formation of ultra-small nanoparticles by adding a thiol to the solution of chloroauric acid. No further reducing agent was needed.

9 Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald, „*Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, eine Einführung in die Kolloidchemie*“, Steinkopff Verlag, Dresden, **1922**, 7. Auflage.
- [2] R. Bimczok, „*Kosmetik - Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 2. Auflage.
- [3] D. M. Mitrano, E. Rimmelé, A. Wichser, R. Erni, M. Height, B. Nowack, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7208–7219.
- [4] R. Dastjerdi, M. Montazer, *Colloids Surf., B* **2010**, *79*, 5–18.
- [5] B. Nowack, H. F. Krug, M. Height, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 1177–1183.
- [6] S. W. P. Wijnhoven, W. J. G. M. Peijnenburg, C. A. Herberts, W. I. Hagens, A. G. Oomen, E. H. W. Heugens, B. Roszek, J. Bisschops, I. Gosens, D. Van De Meent, S. Dekkers, W. H. De Jong, M. van Zijverden, A. J. A. M. Sips, R. E. Geertsma, *Nanotoxicology* **2009**, *3*, 109–138.
- [7] X. Chen, H. J. Schluesener, *Toxicol. Lett.* **2008**, *176*, 1–12.
- [8] T. R. Society, „*Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*“, Royal Academy of Engineering, London, **2004**, 1. Auflage.
- [9] P. Zijlstra, J. W. Chon, M. Gu, *Nature* **2009**, *459*, 410–413.
- [10] C. I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2565–2578.
- [11] G. I. N. Waterhouse, J. B. Metson, H. Idriss, D. Sun-Waterhouse, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1183–1190.
- [12] (a) K. Riehemann, S. W. Schneider, T. A. Luger, B. Godin, M. Ferrari, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 886–913; (b) K. Riehemann, S. W. Schneider, T. A. Luger, B. Godin, M. Ferrari, H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 872–897.
- [13] C. Wu, W. Fan, M. Gelinsky, Y. Xiao, J. Chang, T. Friis, G. Cuniberti, *J. R. Soc. Interface* **2011**, *8*, 1804–1814.
- [14] (a) W. J. Stark, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1276–1293; (b) W. J. Stark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1242–1258.
- [15] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2532–2542.
- [16] (a) D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3352–3366; (b) D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3280–3294.
- [17] R. A. Sperling, P. Rivera Gil, F. Zhang, M. Zanella, W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1896–1908.

-
- [18] A. Leifert, Y. Pan-Bartnek, U. Simon, W. Jahn-Dechent, *Nanoscale* **2013**, *5*, 6224–6242.
- [19] L. Polavarapu, M. Manna, Q. H. Xu, *Nanoscale* **2011**, *3*, 429–434.
- [20] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *307*, 538–544.
- [21] X. Wu, C. Li, S. Liao, L. Li, T. Wang, Z. Su, C. Wang, J. Zhao, C. Sui, J. Lin, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8876–8882.
- [22] (a) T. Sun, Y. S. Zhang, B. Pang, D. C. Hyun, M. Yang, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12520–12568; (b) T. Sun, Y. S. Zhang, B. Pang, D. C. Hyun, M. Yang, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12320–12364.
- [23] F. X. Gu, R. Karnik, A. Z. Wang, F. Alexis, E. Levy-Nissenbaum, S. Hong, R. S. Langer, O. C. Farokhzad, *Nano Today* **2007**, *2*, 14–21.
- [24] L. Hu, Z. Mao, C. Gao, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3108–3115.
- [25] M. Stobiecka, M. Hepel, *Biomaterials* **2011**, *32*, 3312–3321.
- [26] A. Kolk, C. Haczek, C. Koch, S. Vogt, M. Kullmer, C. Pautke, H. Deppe, C. Plank, *Biomaterials* **2011**, *32*, 6850–6859.
- [27] M. J. Sailor, J. H. Park, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3779–3802.
- [28] E. Jeoffroy, D. Koulialias, S. Yoon, M. N. Partl, A. R. Studart, *Constr. Build. Mater.* **2016**, *112*, 497–505.
- [29] N. Li, W. H. Binder, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16717–16734.
- [30] I. Ali, B. S. P. Rahis-Uddin, K. Salim, M. A. Rather, W. A. Wani, A. Haque, *Curr. Cancer Drug Targets* **2011**, *11*, 135–146.
- [31] (a) H. F. Krug, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12502–12518; (b) H. F. Krug, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12304–12319.
- [32] (a) H. F. Krug, P. Wick, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1294–1314; (b) H. F. Krug, P. Wick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1260–1278.
- [33] S. Feil, *Ch. i. u. Z.* **2015**, *49*, 144–145.
- [34] T. Hofmann, *Ch. i. u. Z.* **2004**, *38*, 24–35.
- [35] I. Guareschi, *Z. Chem. Ind. Kolloide* **1911**, *8*, 113–123.
- [36] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- [37] H.-D. Dörfler, „*Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme - Physik und Chemie*“, Springer, Berlin, **2002**, 1. Auflage.
- [38] J. H. Duffus, M. Nordberg, D. M. Templeton, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1153–1344.

-
- [39] X. Y. Li, P. Jiang, G. L. Ge, *Colloids Surf., A* **2011**, *384*, 62–67.
- [40] Z. Luo, K. Zheng, J. Xie, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5143–5155.
- [41] G. Schmid, „*Nanoparticles - From theory to application*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 1. Auflage.
- [42] D. Xia, D. Li, Z. Ku, Y. Luo, S. R. Brueck, *Langmuir* **2007**, *23*, 5377–5385.
- [43] M. Urbanek, V. Uhler, P. Babor, E. Kolibalova, T. Hrnčir, J. Spousta, T. Sikola, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 1–8.
- [44] H. Im, N. J. Wittenberg, N. C. Lindquist, S. H. Oh, *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 663–671.
- [45] M. Chakif, A. Essaidi, E. Gurevich, A. Ostendorf, O. Prymak, M. Epple, *J. Mater. Eng. Perform.* **2014**, *23*, 2482–2486.
- [46] (a) R.-C. Luo, C. Li, X.-W. Du, J. Yang, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4869–4873;
(b) R. C. Luo, C. Li, X. W. Du, J. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4787–4791.
- [47] S. Barcikowski, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4985–4985.
- [48] U. Taylor, S. Klein, S. Petersen, W. Kues, S. Barcikowski, D. Rath, *Cytometry A* **2010**, *77*, 439–446.
- [49] (a) R. Boettger, *Chem. Zentralbl.* **1878**, 575; (b) S. Birnie, *Chem. Zentralbl.* **1884**, 85–86.
- [50] C. A. J. Lin, C. H. Lee, J. T. Hsieh, H. H. Wang, J. K. Li, J. L. Shen, W. H. Chan, H. I. Yeh, W. H. Chang, *J. Med. Biol. Eng.* **2009**, *29*, 276–283.
- [51] W. Ostwald, „*Kleines Praktikum der Kolloidchemie*“, Steinkopff Verlag, Dresden, **1920**, 1. Auflage.
- [52] K. A. Willets, R. P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267–297.
- [53] E. Petryayeva, U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta* **2011**, *706*, 8–24.
- [54] P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 788–800.
- [55] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 3706–3712.
- [56] S. K. Rastogi, B. D. Denn, A. L. Branen, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1–12.
- [57] S. Ristig, D. Kozlova, W. Meyer-Zaika, M. Epple, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 7887–7895.
- [58] C. Lavigueur, X. X. Zhu, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 59–63.

- [59] (a) C.-C. Huang, Z. Yang, K.-H. Lee, H.-T. Chang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6948–6952; (b) C. C. Huang, Z. Yang, K. H. Lee, H. T. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6824–6828.
- [60] Z. Wu, R. Jin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2568–2573.
- [61] X. Le Guével, B. Hötzer, G. Jung, K. Hollemeyer, V. Trouillet, M. Schneider, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10955–10963.
- [62] T. Yonezawa, T. Kunitake, *Colloids Surf., A* **1999**, *149*, 193–199.
- [63] N. Li, P. Zhao, L. Salmon, J. Ruiz, M. Zabawa, N. S. Hosmane, D. Astruc, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11146–11155.
- [64] J. L. Brennan, N. S. Hatzakis, T. R. Tshikhudo, N. Dirvianskyte, V. Razumas, S. Patkar, J. Vind, A. Svendsen, R. J. Nolte, A. E. Rowan, M. Brust, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 1373–1375.
- [65] M. X. Zhang, B. H. Huang, X. Y. Sun, D. W. Pang, *Langmuir* **2010**, *26*, 10171–10176.
- [66] T. Cosgrove, „*Colloid science: principles, methods and applications*“, Wiley, Chichester, **2010**, 2. Auflage.
- [67] R. Hidalgo-Alvarez, „*Structure and Functional Properties of Colloidal Systems*“, CRC Press, **2010**, 1. Auflage.
- [68] W. Sun, Q. Zeng, A. Yu, K. Kendall, *Langmuir* **2013**, *29*, 7825–7837.
- [69] B. V. Derjaguin, *Acta Physicochimica URSS* **1939**, *10*, 333–346.
- [70] E. J. Verwey, *J. Phys. Colloid Chem.* **1947**, *51*, 631–636.
- [71] R. J. Hunter, „*Zeta Potential in colloid science: Principles and applications*“, Academic Press, Burlington, MA, **1981**, 3. Auflage.
- [72] J. N. Israelachvili, „*Intermolecular and surface forces*“, Academic Press, Burlington, MA, **2011**, 3. Auflage.
- [73] V. Morales, J. A. Anta, S. Lago, *Langmuir* **2003**, *19*, 475–482.
- [74] M. Cortada, J. A. Anta, J. A. Molina-Bolivar, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1110–1118.
- [75] F. Caruso, „*Colloids and colloid assemblies*“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [76] C. Lourenco, M. Teixeira, S. Simoes, R. Gaspar, *Int. J. Pharm.* **1996**, *138*, 1–12.
- [77] J. R. Roan, *Int. J. Mod. Phys. B* **2003**, *17*, 2791–2820.
- [78] Gmelin, „*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Nr. 62: Gold*“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1954**, 8. völlig neu bearb. Auflage.

-
- [79] N. Wiberg, „*Lehrbuch der anorganischen Chemie*“, deGruyter, Berlin, **1995**, 101. Auflage.
- [80] N. Lubick, D. Malakoff, *Science* **2013**, *341*, 1443–1445.
- [81] C. Hofmann, G. Burg, C. Jung, „*Nebenwirkungen der Goldtherapie an der Haut*“, in „*Dermatologie und Rheuma*“, Springer, Berlin, **1987**, 1. Auflage, 472–478.
- [82] L. B. Hunt, *Gold Bull.* **1976**, *9*, 134–139.
- [83] M. A. Hayat, „*Colloidal gold: principles, methods and applications*“, Academic Press, Burlington, MA, **1989**.
- [84] (a) P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5576–5582; (b) P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5480–5486.
- [85] M. Brust, C. J. Kiely, *Colloids Surf., A* **2002**, *202*, 175–186.
- [86] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [87] G. Frens, *Nature Phy. Sci.* **1973**, *241*, 20–22.
- [88] M. A. Uppal, A. Kafizas, T. H. Lim, I. P. Parkin, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1401–1407.
- [89] G. Frens, *Kolloid Z. Z. Polym.* **1972**, *250*, 736–741.
- [90] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15700–15707.
- [91] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [92] V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 1270–1277.
- [93] J. Polte, X. Tuae, M. Wuithschick, A. Fischer, A. F. Thuenemann, K. Rademann, R. Kraehnert, F. Emmerling, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5791–5802.
- [94] J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thunemann, R. Kraehnert, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1296–1301.
- [95] X. Huang, H. Wu, X. Liao, B. Shi, *Green Chem.* **2010**, *12*, 395–399.
- [96] S. Mohapatra, R. K. Kumar, T. K. Maji, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *508*, 76–79.
- [97] L. Shang, N. Azadfar, F. Stockmar, W. Send, V. Trouillet, M. Bruns, D. Gerthsen, G. U. Nienhaus, *Small* **2011**, *7*, 2614–2620.
- [98] C. Leduc, S. Si, J. Gautier, M. Soto-Ribeiro, B. Wehrle-Haller, A. Gautreau, G. Giannone, L. Cognet, B. Lounis, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1489–1494.
- [99] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Langmuir* **2001**, *17*, 6782–6786.
- [100] S. D. Perrault, W. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17042–17043.
- [101] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.

- [102] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* **1998**, *14*, 17–30.
- [103] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
- [104] (a) F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3759–3763; (b) F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3673–3677.
- [105] D. Seo, J. C. Park, H. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14863–14870.
- [106] X. M. Lin, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Nanopart. Res.* **2000**, *2*, 157–164.
- [107] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Langmuir* **2002**, *18*, 7515–7520.
- [108] P. Sahu, B. L. V. Prasad, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *525-526*, 101–104.
- [109] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1993**, *9*, 3408–3413.
- [110] A. Badia, W. Gao, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, L. Reven, *Langmuir* **1996**, *12*, 1262–1269.
- [111] A. Kassam, G. Bremner, B. Clark, G. Ulibarri, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3476–3477.
- [112] D. S. Sidhaye, B. L. V. Prasad, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1680–1685.
- [113] C. Goldmann, R. Lazzari, X. Paquez, C. Boissiere, F. Ribot, C. Sanchez, C. Chaneac, D. Portehault, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7572–7582.
- [114] S. Ristig, O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, W. Meyer-Zaika, M. Heggen, D. Raabe, M. Eppele, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 4654–4662.
- [115] A. Cruz Enriquez, I. A. Rivero Espejel, E. Andres Garcia, M. E. Diaz-Garcia, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 807–815.
- [116] (a) X. Yuan, B. Zhang, Z. Luo, Q. Yao, D. T. Leong, N. Yan, J. Xie, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4711–4715; (b) X. Yuan, B. Zhang, Z. Luo, Q. Yao, D. T. Leong, N. Yan, J. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4623–4627.
- [117] (a) J. Wang, R. A. Ando, P. H. C. Camargo, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7013–7016; (b) J. Wang, R. A. Ando, P. H. Camargo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6909–6912.
- [118] P. P. Pillai, S. Huda, B. Kowalczyk, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6392–6395.

-
- [119] (a) P. P. Pillai, B. Kowalczyk, K. Kandere-Grzybowska, M. Borkowska, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8752–8756; (b) P. P. Pillai, B. Kowalczyk, K. Kandere-Grzybowska, M. Borkowska, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8610–8614.
- [120] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634–3642.
- [121] M. P. J. Staveren, H. B. Brom, L. J. Jongh, G. Schmid, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* **1989**, *12*, 451–452.
- [122] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723–4730.
- [123] F. Porta, Z. Krpetic, L. Prati, A. Gaiassi, G. Scari, *Langmuir* **2008**, *24*, 7061–7064.
- [124] T. Biver, A. Corti, N. Eltugral, E. Lorenzini, M. Masini, A. Paolicchi, A. Pucci, G. Ruggeri, F. Secco, M. Venturini, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1–12.
- [125] (a) D. I. Gittins, F. Caruso, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3089–3092; (b) D. I. Gittins, F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3001–3004.
- [126] M. H. Stewart, K. Susumu, B. C. Mei, I. L. Medintz, J. B. Delehanty, J. B. Blanco-Canosa, P. E. Dawson, H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9804–9813.
- [127] (a) P. del Pino, F. Yang, B. Pelaz, Q. Zhang, K. Kantner, R. Hartmann, N. Martinez de Baroja, M. Gallego, M. Möller, B. B. Manshian, S. J. Soenen, R. Riedel, N. Hampp, W. J. Parak, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5573–5577; (b) P. Del Pino, F. Yang, B. Pelaz, Q. Zhang, K. Kantner, R. Hartmann, N. Martinez de Baroja, M. Gallego, M. Moller, B. B. Manshian, S. J. Soenen, R. Riedel, N. Hampp, W. J. Parak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5483–5487.
- [128] A. Rostek, D. Mahl, M. Epple, *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 4809–4814.
- [129] P. Joshi, S. Chakraborty, S. Dey, V. Shanker, Z. A. Ansari, S. P. Singh, P. Chakrabarti, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355*, 402–409.
- [130] D. Bartczak, A. G. Kanaras, *Langmuir* **2011**, *27*, 10119–10123.
- [131] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Warmoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. M. Krishnamurthy, M. D. E. Forbes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4845–4849.
- [132] A. Riedinger, F. Zhang, F. Dommershausen, C. Rocker, S. Brandholt, G. U. Nienhaus, U. Koert, W. J. Parak, *Small* **2010**, *6*, 2590–2597.
- [133] X. Huang, S. Neretina, M. A. El-Sayed, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4880–4910.
- [134] H.-Y. Wu, W.-L. Huang, M. H. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 831–835.
- [135] D. Gentili, G. Ori, M. Comes Franchini, *Chem. Commun.* **2009**, 5874–5876.

- [136] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5312–5313.
- [137] W. Niu, W. Zhang, S. Firdoz, X. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3010–3012.
- [138] K. Sohn, F. Kim, K. C. Pradel, J. Wu, Y. Peng, F. Zhou, J. Huang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2191–2198.
- [139] W. Niu, Y. A. Chua, W. Zhang, H. Huang, X. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10460–10463.
- [140] Y. Chen, C. Zeng, C. Liu, K. Kirschbaum, C. Gayathri, R. R. Gil, N. L. Rosi, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10076–10079.
- [141] D. Mahl, C. Greulich, W. Meyer-Zaika, M. Köller, M. Eppler, *J. Mat. Chem.* **2010**, *20*, 6176–6181.
- [142] N. Khlebtsov, L. Dykman, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1647–1671.
- [143] M. Homberger, U. Simon, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2010**, *368*, 1405–1453.
- [144] N. Erathodiyil, J. Y. Ying, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 925–935.
- [145] D. M. Chevrier, *J. Nanophotonics* **2012**, *6*, 1–12.
- [146] W. P. McConnell, J. P. Novak, L. C. Brousseau, R. R. Fuieler, R. C. Tenent, D. L. Feldheim, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8925–8930.
- [147] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578–1586.
- [148] E. Callaway, *Nature* **2013**.
- [149] C. W. Johnston, M. A. Wyatt, X. Li, A. Ibrahim, J. Shuster, G. Southam, N. A. Magarvey, *Nat. Chem. Biol.* **2013**, *9*, 241–243.
- [150] S. Berger, S. Braun, „200 and more NMR experiments“, Wiley VCH, Weinheim, **2004**, 1. Auflage.
- [151] H. Friebolin, „Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie“, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, 5. vollst. überarb. u. erw. Auflage.
- [152] C. S. Johnson, *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.
- [153] W. S. Price, *Concepts Magn. Reson.* **1997**, *9*, 299–336.
- [154] W. S. Price, *Concepts Magn. Reson.* **1998**, *10*, 197–237.
- [155] T. J. Norwood, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 59–66.
- [156] G. Wolf, „Diffusionsuntersuchungen an (polymer-modifizierten) Mikroemulsionen mittels Feldgradientenimpuls-NMR-Spektroskopie“, Dissertation, Universität Potsdam, **2005**.

-
- [157] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580–594.
- [158] D. Burstein, *Concepts Magn. Reson. Part B* **1996**, *8*, 269–278.
- [159] M. D. Pelta, H. Barjat, G. A. Morris, A. L. Davis, S. J. Hammond, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 706–714.
- [160] (a) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560; (b) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554.
- [161] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.
- [162] J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523–2526.
- [163] B. Antalek, *Conc. Magn. Res.* **2002**, *14*, 225–258.
- [164] M. Otto, „*Analytische Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 2., vollst. überarb. Auflage.
- [165] G. Schwedt, „*Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 2. Auflage.
- [166] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, Thieme Verlag, Stuttgart, **2011**, 8., überarbeitete Auflage.
- [167] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, „*Spektroskopie*“, Pearson Deutschland GmbH, München, **2012**, 2. Auflage.
- [168] J. R. Lakowicz, „*Principles of fluorescence spectroscopy*“, Springer, New York, **2010**, 3. Auflage.
- [169] D. J. Scott, S. E. Harding, A. J. Rowe, „*Analytical Ultracentrifugation - Techniques and Methods*“, RSC Publishing, Cambridge, **2005**, 1. Auflage.
- [170] (a) S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 213–227; (b) S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 229–242.
- [171] „*Instruction Manual*“, Malvern Instruments.
- [172] R. F. Egerton, „*Physical Principles of Electron Microscopy - An Introduction to TEM, SEM, and AEM*“, Springer Science und Business Media, New York, **2005**, 1. Auflage.
- [173] A. Badia, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, G. R. Brown, R. B. Lennox, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 359–363.
- [174] R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C. H. Chen, C. D. Poon, A. Terzis, A. D. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Johnson, E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12537–12548.
- [175] A. Dass, R. Guo, J. B. Tracy, R. Balasubramanian, A. D. Douglas, R. W. Murray, *Langmuir* **2008**, *24*, 310–315.

- [176] Y. Song, A. S. Harper, R. W. Murray, *Langmuir* **2005**, *21*, 5492–5500.
- [177] L. Michaelis, L. Flexner, *Naturwissenschaften* **1928**, *16*, 688–690.
- [178] J. Houben, „*Methoden der organischen Chemie. 9. Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen*“, Thieme Verlag, Stuttgart, **1955**, 4., völlig neu gestaltete Auflage.
- [179] B. Danieli, A. Giardini, G. Lesma, D. Passarella, B. Peretto, A. Sacchetti, A. Silvani, G. Pratesi, F. Zunino, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2848–2853.
- [180] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, „*Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*“, Springer Heidelberg, **2010**, 5., überarb. u. erw. Auflage.
- [181] H. G. O. Becker, „*Organikum*“, Wiley VCH, Weinheim, **2004**, 22., vollst. überarb. u. aktual. Auflage.
- [182] (a) N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745–2748; (b) N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2563–2565.
- [183] G. Schmid, „*Clusters and Colloids - From theory to application*“, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, 1. Auflage.
- [184] (a) A. Narath, *Phys. Rev.* **1967**, *163*, 232–237; (b) A. Narath, *Phys. Rev.* **1968**, *175*, 696–696.
- [185] E. Boisselier, A. K. Diallo, L. Salmon, C. Ornelas, J. Ruiz, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2729–2742.
- [186] K. Salorinne, T. Lahtinen, J. Koivisto, E. Kalenius, M. Nissinen, M. Pettersson, H. Hakkinen, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 3489–3492.
- [187] F. J. Millero, R. Dexter, E. Hoff, *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16*, 85–87.
- [188] A. R. Katritzky, N. G. Akhmedov, O. V. Denisko, *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 37–41.
- [189] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, „*¹³C-NMR-Spektroskopie*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, 1. Auflage.
- [190] D. Mahl, J. Diendorf, S. Ristig, C. Greulich, Z. A. Li, M. Farle, M. Koller, M. Epple, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1–13.
- [191] J. Helmlinger, O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, M. Heggen, M. Epple, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3677–3687.
- [192] L. C. Loh, D. Locke, R. Melnychuk, Lafert, *Virology* **2000**, *272*, 302–314.
- [193] F. Danhier, A. Le Breton, V. Préat, *Mol. Pharm.* **2012**, *9*, 2961–2973.
- [194] H. Paulus, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 375.

-
- [195] (a) C. J. Noren, J. Wang, F. B. Perler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 458–476; (b) C. J. Noren, J. Wang, F. B. Perler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 450–466.
- [196] „*Almanac 2012*“, Bruker.
- [197] J. Emsley, „*Die Elemente*“, de Gruyter, Berlin, **1994**, 2. Auflage.
- [198] M. D. Durovic, R. Puchta, Z. D. Bugarcic, R. van Eldik, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8620–8632.
- [199] (a) J. Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6825–6836; (b) R. P. Szajewski, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2011–2026.
- [200] „*CRC handbook of chemistry and physics*“, Taylor & Francis, Boca Raton, Fla. [u.a.], **1985**, 66. Auflage.
- [201] R. E. Bachman, S. A. Bodolosky-Bettis, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2009**, *64*, 1491–1499.
- [202] R. P. Brinas, M. Hu, L. Qian, E. S. Lyman, J. F. Hainfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 975–982.
- [203] V. N. Torochesnikov, N. M. Sergeyev, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 809–815.
- [204] K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3716–3723.
- [205] N. Bjerrum, *Bl. Soc., Belg.* **2010**, *57*, 432–445.

10 Anhang

10.1 Ergänzende Spektren

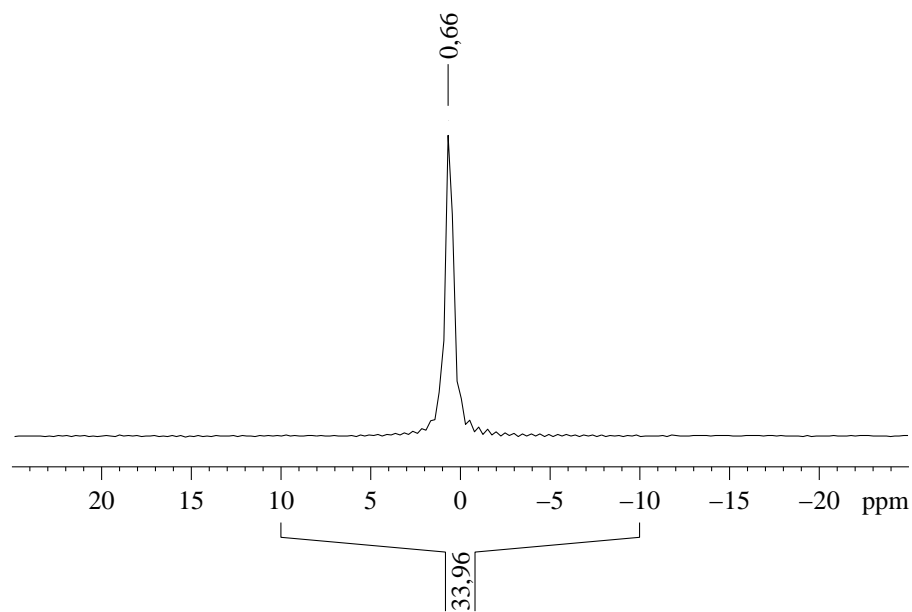


Abb. 10.1: ^{35}Cl -NMR-Spektrum (300 MHz) nach der Reaktion von Tetrachloridogold-säure mit MPS.

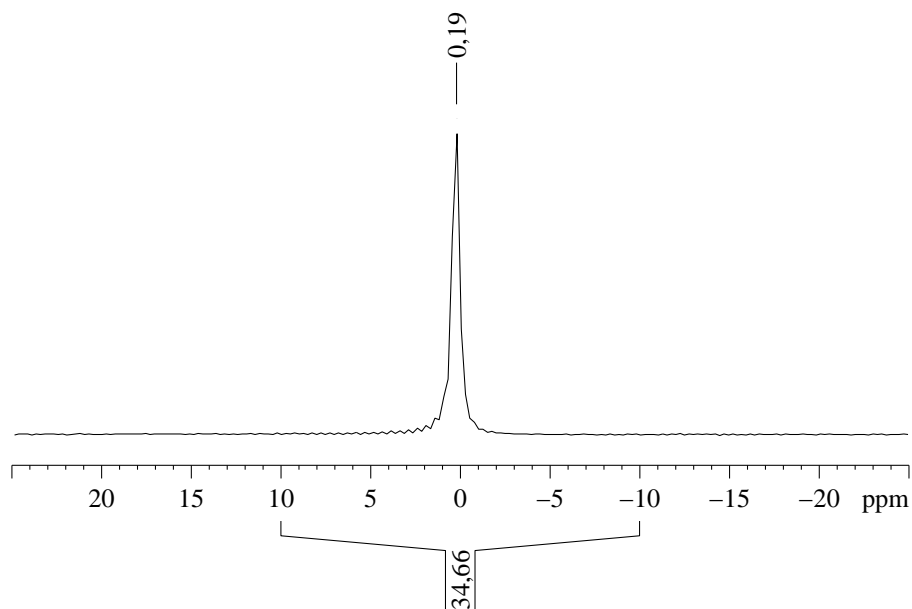


Abb. 10.2: ^{35}Cl -NMR-Spektrum (300 MHz) nach der Reaktion von Tetrachloridogold-säure mit MHS.

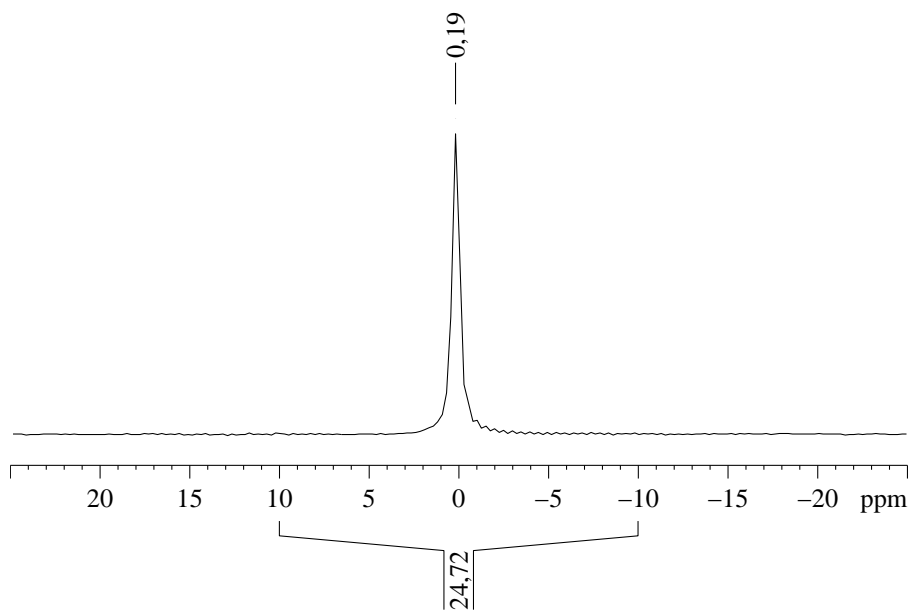


Abb. 10.3: ^{35}Cl -NMR-Spektrum (300 MHz) nach der Reaktion von Tetrachloridogold-säure mit MUS.

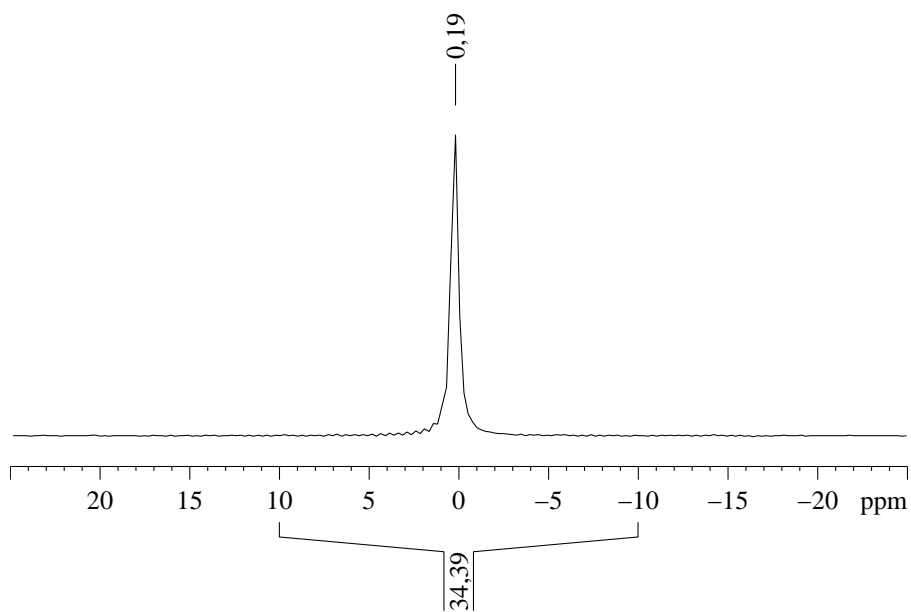


Abb. 10.4: ^{35}Cl -NMR-Spektrum (300 MHz) nach der Reaktion von Tetrachloridogold-säure mit *o*-MBS.

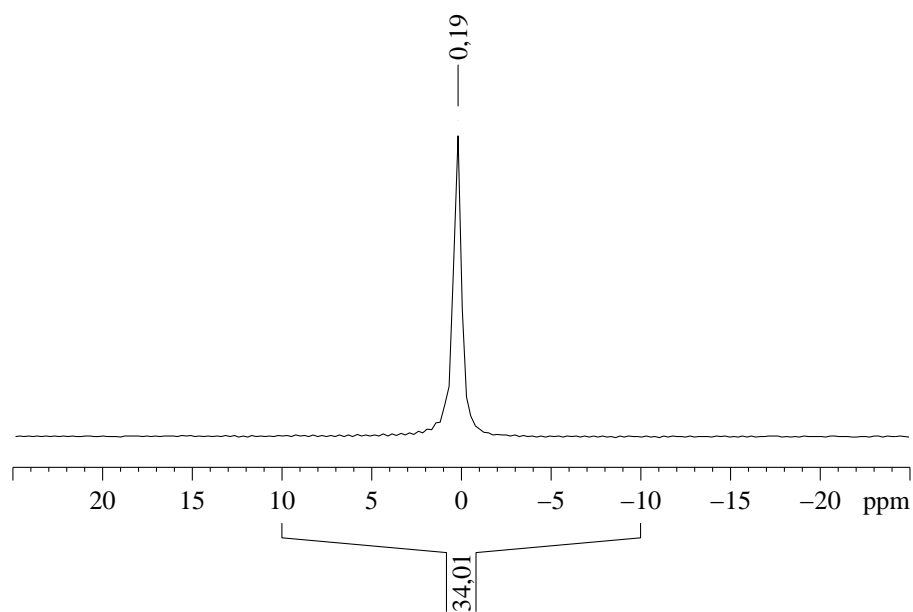


Abb. 10.5: ^{35}Cl -NMR-Spektrum (300 MHz) nach der Reaktion von Tetrachloridogold-säure mit *m*-MBS.

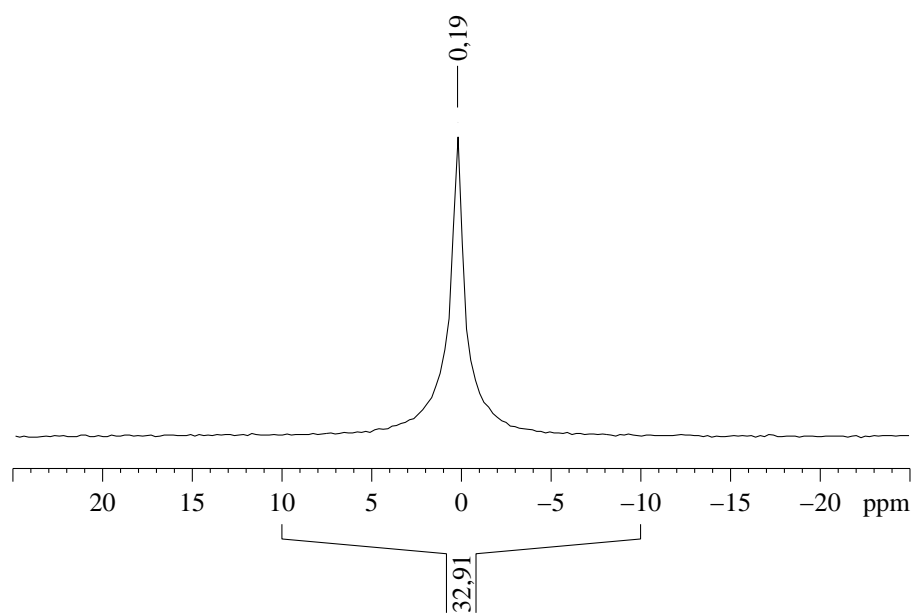


Abb. 10.6: ^{35}Cl -NMR-Spektrum (300 MHz) nach der Reaktion von Tetrachloridogold-säure mit *p*-MBS.

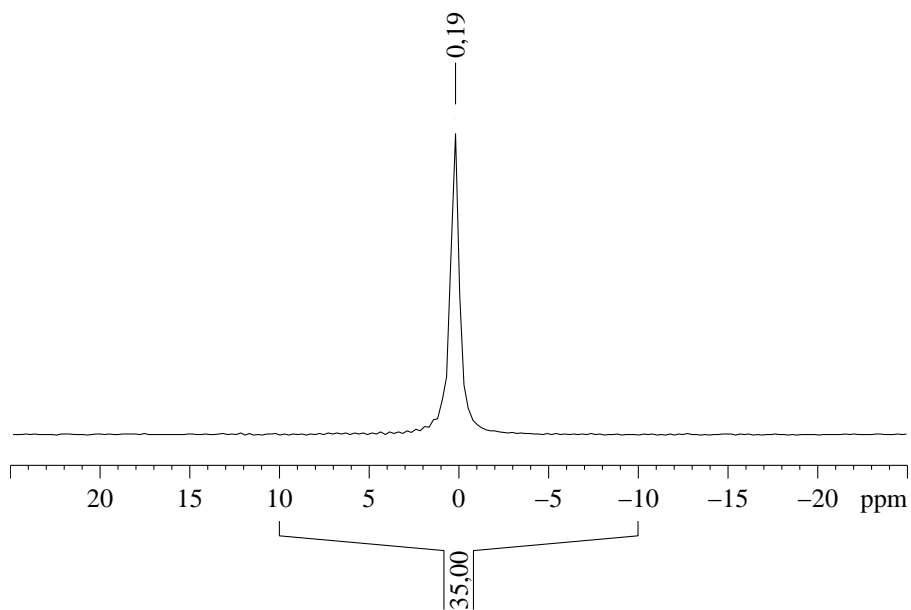


Abb. 10.7: ^{35}Cl -NMR-Spektrum (300 MHz) nach der Reaktion von Tetrachloridogold-säure mit *p*-MMBS.

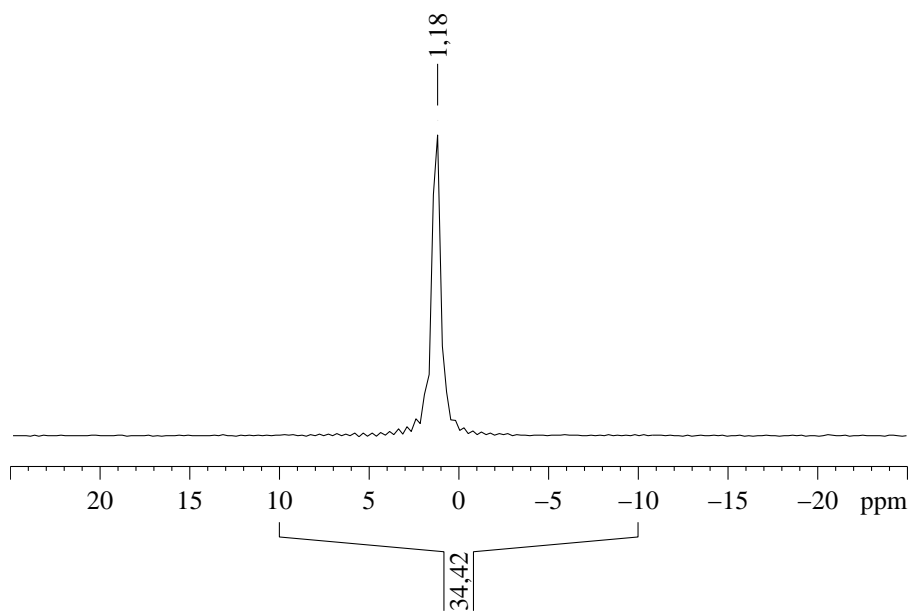


Abb. 10.8: ^{35}Cl -NMR-Spektrum (300 MHz) nach der Reaktion von Tetrachloridogold-säure mit CG.

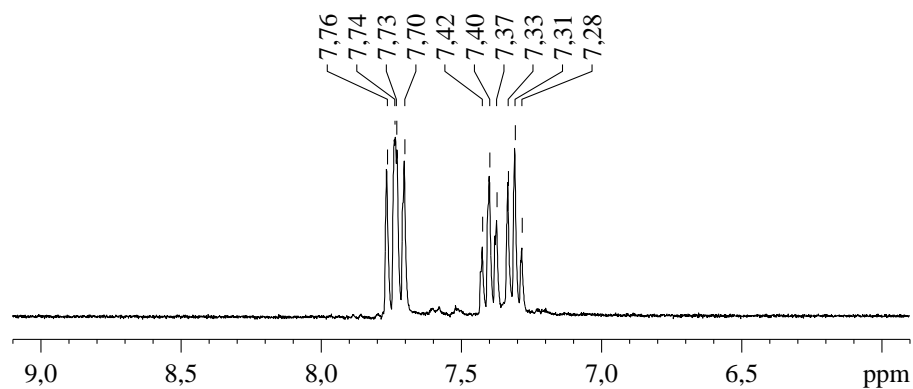


Abb. 10.9: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'-Dithiodibenzoesäure (300 MHz).

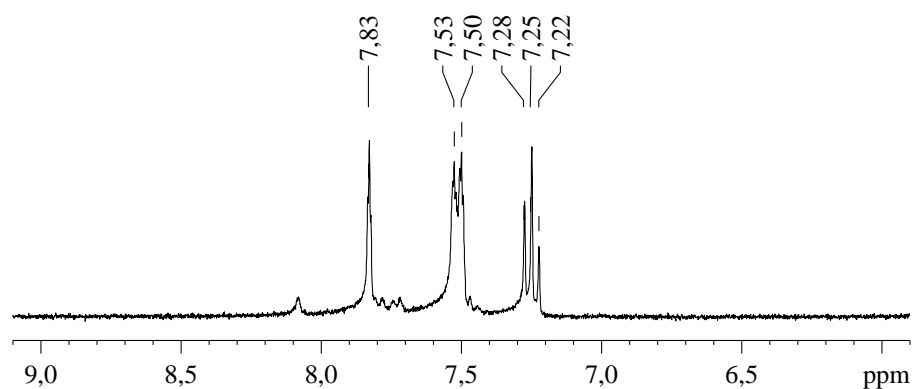


Abb. 10.10: ^1H -NMR-Spektrum von 3,3'-Dithiodibenzoesäure (300 MHz).

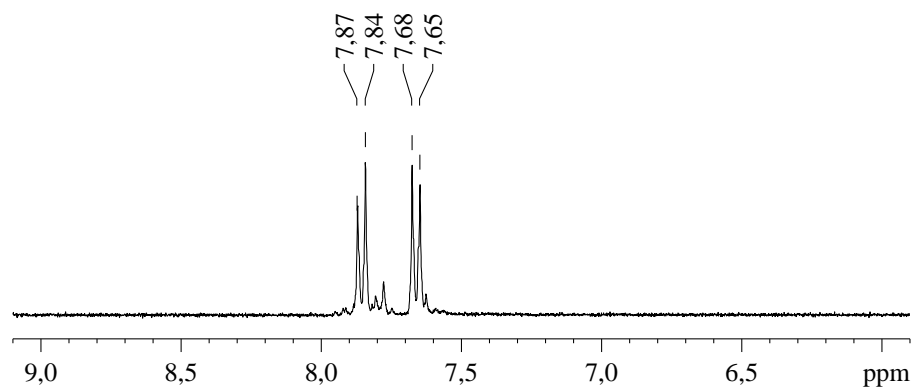


Abb. 10.11: ^1H -NMR-Spektrum von 4,4'-Dithiodibenzoesäure (300 MHz).

10.2 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„NMR-spektroskopische Untersuchungen von ultrakleinen Gold-Nanoclustern und Gold-Thiol-Gemischen“

selbst verfasst habe und keine außer der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden.

Zudem erkläre ich, diese Arbeit in dieser oder ähnlicher Form an keiner anderen Fakultät eingereicht zu haben.

Essen, den 3. Januar 2017

Benjamin Schütze

10.3 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

10.4 Publikationsliste

10.4.1 Publikationen in wissenschaftlich referierten Fachzeitschriften

B. Schütze, C. Mayer, K. Loza, M. Gocyla, M. Heggen, M. Eppele, „The conjugation of thiol-terminated molecules to ultrasmall 2 nm-gold nanoparticles leads to remarkably complex ^1H -NMR spectra“, *J. Mater. Chem. B*, **2016**, 4, 2179-2189.

10.4.2 Wissenschaftliche Posterbeiträge auf Fachtagungen

Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien 2013, 26.09.13-28.09.13, Erlangen, B. Schütze, M. Eppele, „Funktionalisierung von Gold-Nanopartikeln mit Biomolekülen“

Abschlusskolloquium des Schwerpunktprogramms 1313, 14.03.-16.03.14, Fulda, B. Schütze, J. Helmlinger, K. Loza, S. Ristig, A. Rostek, M. Eppele, „Possibilities in Synthesis and Functionalization of Metallic and Bimetallic Nanoparticles: Gold and Silver-Gold Alloyed Nanoparticles“

CRC 1093 International Symposium, 29.09.-30.09.15, Essen, B. Schütze, C. Mayer, T. Schrader, M. Eppele, „Ultra small gold nanoparticles for interaction with proteins“

10.5 Danksagung

Zum Abschluss meiner Arbeit möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit anzufertigen, und mir zu einer wunderbaren Zeit verholfen haben.

Als erstes gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Matthias Epple für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. Mayer danke ich für die Übernahme des Koreferats und die Zusammenarbeit bei den Messungen der zahlreichen NMR-Spektren.

Frau Carola Fischer, Frau Sabine Kiefer und Frau Sabine Bollmann sei für ihren zahlreichen Hilfen bei technischen Problemen sowie größeren und kleineren bürokratischen Hindernissen gedankt.

Frau Ursula Giebel danke ich für die Hilfestellungen bei den NMR-Messungen am arbeitskreiseigenen NMR-Spektrometer.

Herrn Dipl.-Ing. Manfred Zähres danke ich sehr für die Aufnahmen der DOSY-Spektren am 500 MHz-NMR-Spektrometer, den Hilfestellungen bei den Auswertungen der selbigen und den unzähligen Lehrstunden über NMR-Spektroskopie.

Frau Beate Römer danke ich für die Verfügbarkeit des zweiten NMR-Spektrometers zum selbstständigen Messen, sowie für die Hilfen bei ausgefallenen Messungen von beispielsweise ^{35}Cl -NMR-Spektren oder den Versuchen ^{33}S -NMR-Spektren aufzunehmen.

Den Herren Dipl.-Ing. Heinz Bandmann, Dr. Thorsten Schaller und Felix Niemeyer danke ich sehr für die Aufnahmen der NMR-Spektren am 600 MHz-NMR-Spektrometer.

Frau Veronika Hiltenkamp, Frau Kerstin Brauner und Herrn Robin Meya danke ich für die zahllosen Bestimmungen der Konzentrationen von Gold.

Für die hochauflösenden Aufnahmen am TEM in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich danke ich Frau Dr. Kateryna Loza.

Herrn Dipl.-Ing. Werner Karow sei sehr für die Messungen am Massenspektrometer gedankt.

Besonders Herrn Dr. Simon Ristig danke ich sehr für die Anleitungen, Erklärungen und Einarbeitungen zu Beginn meiner Arbeit, sowie den zahllosen Gesprächen und Diskussionen, die die Pausen interessanter und amüsanter gestaltet haben.

Weiterer besonders großer Dank geht an Dominik Naglav, Briac Tobey und Dr. Jens Helmlinger, die mit mir zusammen hier in Essen studieren oder studiert haben, und mit denen ich eine wunderbare, unterhaltsame und spannende Zeit hier hatte, in der man sich immer wieder mal gegenseitig unter die Arme gegriffen hat.

Daniel Krech danke ich besonders im Allgemeinen für eine tolle Studienzeit und unzählige Euro für erfrischende und wohltuende Biere nach dem einen oder anderen anstrengenden Arbeitstag. Im speziellen danke ich ihm für die Übernahme des Korrektur-Lesens der hier vorliegenden Arbeit.

Des Weiteren danke ich allen weiteren, ehemaligen und aktuellen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises Epple für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Natürlich danke ich auch über alle Maßen meinen Eltern, ohne deren finanzielle und seelische Unterstützung ich mein Studium nicht hätte so durchziehen können.

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Larissa, die mir über die Jahre ein guter Gegenpol zum Arbeitsstress war.